



Etude des propriétés d'un cristal liquide (8CB) confiné dans des nanopores unidirectionnels

Régis Guégan

► To cite this version:

Régis Guégan. Etude des propriétés d'un cristal liquide (8CB) confiné dans des nanopores unidirectionnels. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Rennes 1, 2006. Français. NNT: . tel-00264429

HAL Id: tel-00264429

<https://theses.hal.science/tel-00264429>

Submitted on 17 Mar 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° ORDRE : 3371

THÈSE
Présentée
DEVANT L' UNIVERSITE DE RENNES I
pour obtenir

le grade de : **DOCTEUR DE L' UNIVERSITE DE RENNES I**
Mention : **PHYSIQUE**

PAR
GUEGAN Régis

Equipe d'accueil :
Laboratoire Groupe Matière Condensée et Matériaux. U.M.R. 6626. Université de Rennes I

Ecole Doctorale : **Science de la Matière**
U.F.R. : **Structure et propriétés de la matière**

**ETUDE DES PROPRIETES D'UN CRISTAL LIQUIDE
(8CB) CONFINE DANS DES NANOPORES
UNIDIRECTIONNELS**

Soutenue le 15 Septembre 2006 devant la commission d'examen

M. Denis MORINEAU, Chargé de Recherche, Université de Rennes I
Mme Marie-Louise SABOUNGI, Professeur, Université d'Orléans
Mme Emmanuelle LACAZE, Chargée de Recherche, Université de Paris VI
Mme Laurence NOIREZ, Directrice de Recherche, L.L.B. Saclay
M. Eric ANGLARET, Professeur, Université de Montpellier II
M. Mohammed GUENDOUZ, Maître de Conférence, Université de Rennes I

Directeur de thèse
Présidente du Jury
Rapporteuse
Rapporteuse
Examineur
Examineur

Remerciements

Je remercie Anne RENAULT, directrice du laboratoire Groupe Matière Condensée et Matériaux de m'avoir accueilli pendant ces trois années au sein de ce laboratoire.

Je remercie Denis MORINEAU, mon directeur de thèse, d'avoir dirigé ce travail. Je le remercie de ses conseils, de ses explications tant sur un plan scientifique qu'humain pendant ces trois années. Je remercie également Ronan LEFORT pour son suivi au cours de mon travail de thèse, notamment sur le cadre de l'aspect dynamique par la diffusion quasi élastique incohérente de neutrons. Ce fut un véritable plaisir de travailler à leurs côtés et je me souviendrai toujours des moments passés ensemble lors d'expériences sur grands instruments où j'ai pu apprécier le travail en équipe, la qualité humaine des personnes et le travail de chercheur. Je leur suis à tous deux très reconnaissant pour ces trois années de thèse qui se sont déroulées dans les meilleures conditions.

Je remercie Bertrand TOUDIC, pour son aide constante, ses encouragements et son éclairage sur le principe de la diffusion neutronique. Je remercie Claude ECOLIVET, pour ses nombreuses explications, et le temps qu'il m'a consacré pour les expériences sur le système hybride : silicium poreux / 8CB par diffusion Brillouin. Toute ma reconnaissance aussi pour Alain MOREAC, avec qui j'ai agréablement discuté et effectué des expériences de diffusion Raman pour caractériser mon système.

Je remercie Marie Louise SABOUNGI d'avoir accepté le rôle de présidente lors de la soutenance de ma thèse. Un grand merci à Emmanuelle LACAZE et Laurence NOIREZ d'avoir accepté le travail de rapportrices. Je les remercie des nombreuses remarques dont elles ont pu me faire part pour une amélioration et une meilleure compréhension de mon manuscrit. De même, est associé à mes remerciements Eric ANGLARET et Mohammed GUENDOUZ pour leur participation au jury. Leurs remarques et corrections ont été essentielles à l'aboutissement de la rédaction de cette thèse.

Je remercie l'ensemble des chercheurs avec qui j'ai eu le plaisir de pouvoir collaborer. J'exprime particulièrement ma gratitude à Bernhard FRICK, pour les expériences réalisées sur IN16 à l'ILL qui se sont déroulées dans les meilleures conditions. J'exprime toute ma reconnaissance à Jean-Marc ZANOTTI et Isabelle MIREBEAU pour les mesures de diffusion de neutrons sur MIBEMOL et G6.1 au LLB. Enfin, j'adresse mes remerciements à Michel STCHAKOVSKY pour son aide sur l'ellipsométrie spectroscopique.

Je remercie l'ensemble du Laboratoire Groupe Matière Condensée et Matériaux qui m'a accueilli et soutenu pendant ces trois années de thèse. Je tiens à remercier plus particulièrement toutes les personnes (Denis, Claude, Bertrand, Ronan, Alain, Jean-Claude, Vincent...) avec qui j'ai pu travailler et qui ont su faire partager leurs connaissances à chaque instant me permettant d'être ce que je suis actuellement. Je remercie Véronique VIE, Sébastien LE PICARD et Bruno LEPINE qui m'ont permis d'enseigner. Je leur suis très reconnaissant de leurs contacts amicaux et de leurs remarques.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes qui m'ont permis de réaliser ce travail de recherche. Une forte pensée pour tous les enseignants bons ou mauvais qui m'ont fait découvrir les sciences, qui ont su me faire aimer ces matières.

Enfin, je termine par mes amis et ma famille, mes parents et mon frère qui ont fait que ce travail de thèse a pu se passer dans les meilleures conditions. Leur soutien moral m'a permis d'avoir un esprit serein pendant cette thèse pour effectuer un travail de recherche qui m'a amplement satisfait.

Table des Matières :

Remerciements	5
Table des Matières :	7
Liste des Figures :	11
Introduction	19
Contexte	19
Problématique du sujet de thèse	21
Organisation du manuscrit	22
Chapitre 1	27
Matériaux : Matrices poreuses et cristal liquide	27
1.A Matériaux Poreux	29
1.A.1 Formation du silicium Poreux	29
1.A.1.1 Historique	29
1.A.1.2 Synthèse du silicium poreux	29
1.A.1.3 Morphologie des couches poreuses	31
1.A.1.4 Analyse d'images	32
1.A.1.5 Composition chimique du silicium poreux	35
1.A.1.6 Synthèse de la silice poreuse	35
1.A.2 Formation de l'alumine poreuse	37
1.A.2.1 Synthèse de l'alumine poreuse	37
1.A.2.2 Morphologie des couches poreuses	37
1.A.3 Formation des membranes à traces	39
1.A.3.1 Synthèse des membranes	39
1.A.3.2 Caractérisation des membranes	40
1.A.4 Autres matériaux mésoporeux	41
1.A.4.1 Aérogels	41
1.A.4.2 Verres à Porosité Contrôlée : cas du Vycor	42
1.A.4.3 Les silices poreuses mésostructurés : MCM-41	42
1.A.4.4 Aérosils	43
1.B Cristaux Liquides	45
1.B.1 Propriétés des Cristaux Liquides	45
1.B.1.1 Des phases liquides relativement ordonnées	45
1.B.1.2 Définition de l'ordre dans les états mésomorphes	45
1.B.2 Classement des phases mésomorphes	47
1.B.2.1 Molécules allongées et rigides	47
1.B.2.2 Molécules discotiques	49
1.B.3 Cristal liquide 8CB	49
1.B.4 Aspects phénoménologiques des transitions de phase	50
1.B.4.1 Transition N-I	50
1.B.4.2 Transition SmA-N	51
1.C Conditions de confinement	54
1.C.1 Protocole de remplissage du 8CB dans les matrices poreuses	54
1.C.2 Contrôle du matériau hybride	54
Chapitre 2	61
Techniques Expérimentales	61
2.1 Caractérisation des Matériaux poreux et contrôle du remplissage	62
2.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)	62
2.1.1.1 Principe	62

2.1.1.2 Préparation des échantillons.....	62
2.1.1.3 Utilisation du MEB pour notre étude.....	62
2.1.2 Diffusion Raman.....	63
2.1.2.1 Principe.....	63
2.1.2.2 Modes observables en Raman.....	63
2.1.2.3 Raman polarisé.....	64
2.1.2.4 Dispositif expérimental.....	65
2.1.2.5 La diffusion Raman dans le cadre de notre étude.....	67
2.1.3 Ellipsométrie Spectroscopique.....	68
2.1.3.1 Principe.....	68
2.1.3.2 Ellipsométrie à Modulation de phase.....	69
2.1.3.3 Applications de l'ellipsométrie.....	70
2.2 Diagramme de Phase, propriétés thermodynamiques par calorimétrie.....	71
2.2.1 Principe de la DSC.....	71
2.2.2 Dispositif expérimental.....	72
2.2.3 Utilisation de la DSC pour notre étude.....	72
2.3. Diagramme de phases et ordre structural par diffusion élastique des neutrons.....	73
2.3.1 Diffusion des neutrons.....	73
2.3.1.1 Principe de la diffusion neutronique.....	73
2.3.1.2 Utilisation de la diffusion neutronique.....	75
2.3.2 Diffractomètres (diffusion élastique).....	75
2.3.2.1 Diffractomètre Petits Angles PAXY (LLB).....	76
2.3.2.2 Diffractomètre G6.1 (LLB).....	77
2.3.3 Cellule échantillon utilisée.....	78
2.4 Dynamique moléculaire.....	79
2.4.1 Diffusion quasiélastique et inélastique des neutrons.....	79
2.4.1.1 Dynamique individuelle.....	79
2.4.1.2 Spectromètre à Temps de Vol.....	79
2.4.1.3 Spectromètre à haute résolution : Spectromètre de rétrodiffusion.....	80
2.4.2 Diffusion Brillouin.....	83
2.4.2.1 Principe.....	83
2.4.2.2 Intensité diffusée par diffusion Brillouin.....	84
2.4.2.3 Intérêt de la diffusion Brillouin.....	84
2.4.2.4 Différences par rapport à la diffusion Raman.....	85
2.4.2.5 Dispositif expérimental.....	85
Chapitre 3.....	89
Diagramme de phases du 8CB en volume et confiné.....	89
3.1 Séquence de phase du 8CB en volume.....	90
3.1.1 Mesures obtenues par calorimétrie.....	90
3.1.2 Diffraction de neutrons du 8CB.....	91
3.1.3 Mesures par diffraction de neutrons aux petits angles.....	92
3.1.4 Diffusion Raman du 8CB.....	92
3.2 Confinement du 8CB dans l'alumine poreuse.....	94
3.2.1 Etude du diagramme de phase par calorimétrie.....	94
3.2.2 Mesures par diffraction de neutrons (deux axes).....	96
3.2.3 Mesures par diffraction de neutrons aux petits angles.....	99
3.3 Diagramme de phase du 8CB confiné dans le silicium poreux.....	101
3.3.1 Mesures par diffraction de neutrons.....	101
3.3.2 Identification des phases cristallines par diffusion Raman.....	105
3.3.3 Bilan des résultats et diagramme de phase du 8CB dans le silicium poreux.....	107

3.4 Comparaison entre les deux matrices	108
Chapitre 4	111
Effets du désordre gelé sur les propriétés physiques du 8CB	111
4.1 Théories de champs aléatoires.....	113
4.2 Identification du désordre gelé dans le silicium poreux.....	115
4.2.1 Résultats obtenus par diffraction de neutrons	115
4.2.2 Traitement spécifique du profil de raie smectique	116
4.3 Couplage de la symétrie 1D des nanocanaux avec l'anisotropie des nanophases	122
4.3.1 Diffusion Raman	122
4.3.2 Ellipsométrie spectroscopique.....	124
4.3.2.1 Caractérisation de la matrice de silice.....	124
4.3.2.2 Caractérisation du cristal liquide confiné.....	125
4.4 Modification de la nature chimique de la paroi interne des pores	128
4.4.1 Traitement chimique de la surface	128
4.4.2 Caractérisation du paramètre smectique par diffraction de neutrons.....	129
4.4.3 Comparaison avec le silicium poreux	130
4.4.4 Discussion dimensionnalité de la matrice et ancrage des molécules	133
Chapitre 5	139
Dynamique du 8CB confiné dans le silicium poreux.....	139
5.1 Diffusion Brillouin	141
5.1.1 Modes observables par cette technique	141
5.1.2 Résultats et discussion.....	141
5.1.2.1 Silice poreuse	141
5.1.2.2 8CB en volume.....	144
5.1.2.3 8CB confiné dans la silice poreuse	146
5.2 Diffusion quasiélastique incohérente de neutrons.....	149
5.2.1 Configuration expérimentale.....	149
5.2.2 Résultats et discussion.....	150
5.2.2.1 Spectres de diffusion quasiélastique incohérente de neutrons	150
5.2.2.2 Discussion sur la dynamique en température	156
Conclusion et Perspectives	163
Bibliographie :	167

Liste des Figures :

Figure 1.A.1 : Vue transverse de la cellule de dissolution électrochimique. D'après Halimaoui [45].	30
Figure 1.A.2 : Courbe caractéristique densité courant J – tension V de l'attaque électrochimique à l'interface Si (type p) / solution fluorée. D'après Chazaviel [46].	30
Figure 1.A.3 : a) Vue transverse d'une couche poreuse de silicium dopé p+. Cette couche poreuse repose sur un substrat de silicium monocristallin d'axe cristallographique (100). b) Vue de plan de cette même couche poreuse. Les pores en noir sont de section cylindrique et séparés par des parois de silicium visualisées en blanc.	31
Figure 1.A.4 : a) Vue de plan de la couche poreuse de la figure 1.A.3b). b) Image binaire obtenue après le cliché obtenu par microscopie en ajustant le seuil pour que l'ensemble des pores reste apparent.	32
Figure 1.A.5 : Distribution de tailles de pore pour une couche de silicium montrée sur le cliché MEB de la figure 1.A.3.	33
Figure 1.A.6 : Vue transverse de microscopie électronique à balayage d'un échantillon de silice poreuse sous un grossissement de 100 000. Les parois internes sont relativement découpées et ne présentent aucunement une structure lisse et régulière.	34
Figure 1.A.7 : Vue transverse de microscopie électronique à haute résolution d'un échantillon de silicium dopé p+.	34
Figure 1.A.8 : Vue de plan de couche poreuse formée de silice. Les pores en noir sont de section cylindrique et séparés par des parois de silice visualisées en blanc qui sont constantes mais supérieures à celles dans le cas d'une couche constituée exclusivement de silicium pour les mêmes conditions d'anodisation.	35
Figure 1.A.9 : Distribution en taille de pores pour une couche d'oxyde de silicium montrée sur le cliché MEB de la figure 1.A.8.	36
Figure 1.A.10 : Vue transverse d'une couche poreuse d'alumine de fabricant Whatman (diamètre annoncé 1000 Å). La couche poreuse fait 55 μm d'épaisseur et montre un parallélisme de tous les pores orientés perpendiculairement à la surface de la membrane (Collaboration G. Pepy, LLB, Saclay).	37
Figure 1.A.11 : Vue de plan de couche poreuse formée d'alumine poreuse. Les pores en noir sont de section cylindrique et séparés par des parois d'alumine (blanc) (Collaboration G. Pepy, LLB, Saclay).	38
Figure 1.A.12 : Distribution en taille de pores pour les trois types de membranes poreuses proposées par Whatman [57].	38
Figure 1.A.13 : Différentes étapes de la formation des membranes de polymère mésoporeuses. Le bombardement d'ions lourds implique des dégâts tout au long de leur trajectoire au sein du polymère impliquant une trace latente. La deuxième phase d'irradiation aux UV amplifie ces traces facilitant l'attaque chimique perpendiculairement à la surface du film de polycarbonate.	39
Figure 1.A.14 : Vue de plan d'une membrane mésoporeuse de polycarbonate. Les pores en noir sont de section circulaire et relativement monodisperses (par rapport au niveau du diamètre). Le polymère est recouvert d'une fine pellicule d'or-palladium présentant un aspect craquelé en blanc.	40
Figure 1.A.15 : Cliché de microscopie d'un échantillon d'aérogel.	42
Figure 1.A.16 : Représentation numérique du Vycor d'après Pellenq <i>et al.</i> [66]. Le réseau poreux est représenté en gris (28 % de porosité) et la silice est en noir.	42
Figure 1.A.17 : Cliché de microscopie d'un échantillon MCM-41 d'après Beck <i>et al.</i> [10].	43
Figure 1.A.18 : Représentation d'un gel d'aérosils isotrope dans un cristal liquide. La longueur de vide dépend de la proportion de particules dispersées. D'après Iannacchione <i>et al.</i> [69].	43
Figure 1.A.19 : Représentations de gels d'aérosils isotrope et anisotrope. L'obtention d'un gel d'aérosils anisotrope s'effectue en orientant dans un premier temps les molécules de cristal liquide sous application d'un champ magnétique. Les sphères de silice sont ensuite dispersées dans le liquide pour constituer le réseau anisotrope du gel d'aérosils. D'après Jin <i>et al.</i> [70].	44
Figure 1.B.1 : Phase nématique : Dans un domaine, les molécules sont orientées suivant une direction privilégiée n mais l'ordre de positionnement des molécules est similaire à celui existant dans un liquide normal.	48
Figure 1.B.2 : Arrangement des molécules dans plusieurs phases smectiques : a) phase SmA et b) phase SmC.	48
Figure 1.B.3 : Exemples de textures de phases smectiques obtenues sous microscope à polariseur tournant.	49
Figure 1.B.4 : Molécule du 8CB comprenant une chaîne aliphatique de 8 carbones, deux cycles aromatiques et un groupe CN.	49
Figure 1.C.1 : Vue sous le microscope du spectromètre Raman en utilisant un objectif x 100. Le trait surmontant la couche poreuse sur cette figure représente les différentes zones testées micromètre par micromètre. La zone la plus lumineuse sous le microscope correspond au substrat de silicium.	54
Figure 1.C.2 : a) Evolution des spectres pour différentes positions de focalisation. Les valeurs de position de la membrane correspondent à celles du trait de la figure 1.C.1. b) Intensité des deux raies de vibration du	

8CB et du silicium suivant la position dans la couche. En trait continu est représentée l'intensité de la raie du 8CB à 1610 cm^{-1} , en trait pointillé la raie de vibration de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ à 2230 cm^{-1} et en ligne pointillée l'intensité de la bande de vibration relative aux liaisons Si.....	55
Figure 1.C.3 : a) Evolution des spectres pour différentes positions de focalisation dans la membrane d'alumine poreuse. b) Intensité des deux raies de vibration du 8CB suivant la position dans la membrane. En ligne continue est représentée l'intensité de la raie du 8CB à 1610 cm^{-1} et en ligne pointillée la raie de vibration de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ à 2230 cm^{-1}	56
Figure 1.C.4 : a) Vue transverse de la couche de silice poreuse obtenue par microscopie électronique à balayage. L'épaisseur est estimée à $4.2\text{ }\mu\text{m}$. b) Spectres obtenus de cette même couche poreuse par ellipsométrie en lignes continues. En lignes hachurées est représenté, le spectre de cette même couche poreuse avec à l'intérieur du 8CB.....	57
Figure 2.1 : Présentation du spectromètre Raman HR800.....	66
Figure 2.2 : Confocalité et résolution spatiale d'un spectromètre microRaman.....	67
Figure 2.3 : Principe de l'ellipsométrie. Une lumière polychromatique polarisée se réfléchit sur les multiples couches que peut composer un matériau. L'analyse de la polarisation de la lumière réfléchie permet de remonter aux indices et épaisseurs des différentes couches de ce matériau.....	68
Figure 2.4 : Polarisation elliptique de la lumière.....	69
Figure 2.5 : Différents composants constituant un spectromètre à modulation de phase.....	69
Figure 2.6 : Schéma du système d'analyse thermique de la DSC.....	71
Figure 2.7 : Signal de flux de chaleur en fonction de la température. La quantité de chaleur (surface sous le pic) représente la variation d'enthalpie ΔH de la réaction. Le sommet des pics correspond généralement à la vitesse maximum d'échange calorifique. Lorsque la température augmente, le pied qui se trouve à plus basse température correspond à peu près au début de la transition.....	71
Figure 2.8 : principe d'une expérience de diffusion neutronique.....	74
Figure 2.9 : Expérience de diffraction neutronique (diffusion élastique).....	76
Figure 2.10 : Schéma du diffractomètre petits angles PAXY.....	76
Figure 2.11 : Schéma du diffractomètre G6.1.....	77
Figure 2.12 : Cellule échantillon utilisée dans le cadre des expériences de diffusion neutronique. Cette cellule en aluminium permet d'accueillir dix plaquettes de silicium poreux et possède une épaisseur de 1mm.....	78
Figure 2.13 : Schéma du spectromètre G6.2 (Mibémol).....	80
Figure 2.14 : Principe de la rétrodiffusion.....	81
Figure 2.15 : Schéma de principe d'un spectromètre en configuration de rétrodiffusion.....	82
Figure 2.16 : Spectromètre Brillouin de type Sandercock avec les 2 types de diffusion (—) rétrodiffusion et diffusion à 90° (---).....	86
Figure 3.1 : Résultats de DSC pour le 8CB en volume réalisés à la descente (ligne pleine) et à la montée en température (ligne hachurée) avec des rampes pour le refroidissement et le chauffage de 10 K.mn^{-1}	90
Figure 3.2 : Tableau représentant les résultats des températures et des enthalpies des différentes transitions relatives au 8CB obtenues par les mesures de calorimétrie (avec des rampes pour le refroidissement et le chauffage de 10 K.mn^{-1}).....	90
Figure 3.3 : Spectres de diffraction du 8CB pour diverses températures permettant de caractériser les différentes phases que présente le 8CB.....	91
Figure 3.4 : Clichés de diffraction de neutrons à petits angles par l'utilisation du diffractomètre PAXY du 8CB a) en phase isotrope à la température de 315K, b) en phase smectique non orienté à 300 K et c) en phase smectique orientée par un champ magnétique \mathbf{H} externe de 0.6 T dont l'axe est symbolisé par la flèche (figure 3.4 c)).....	92
Figure 3.5 : Spectre Raman du 8CB en phase isotrope (315 K).....	93
Figure 3.6 : Spectres Raman de la bande de vibration de la liaison CN pour la phase cristal K (280 K) et la phase smectique A (300 K).....	93
Figure 3.7 : Résultats de DSC pour le 8CB confiné dans une membrane d'alumine pour la descente en température (ligne continue) et pour la montée (ligne hachurée) avec une rampe de 10 K.mn^{-1}	94
Figure 3.8 : a) Résultats de DSC pour le 8CB confiné dans une membrane d'alumine pour une descente en température de -10 K.mn^{-1} , puis chauffé jusqu'à 288 K avec un pas de $+5\text{ K.mn}^{-1}$ (1) et ensuite refroidit (2) et réchauffé avec un pas de $+10\text{ K.mn}^{-1}$ (3). b) Diagramme de l'énergie libre de Gibbs des différentes phases du 8CB confiné suivant la température. A basse température, la phase K_s est métastable par rapport à la phase cristalline K du 8CB qui peut retransiter par la suite soit dans la phase stable K ou alors fondre dans la phase Sma	95
Figure 3.9 : Tableau représentant les résultats des températures et des enthalpies des différentes transitions relatives au 8CB confiné dans l'alumine obtenues par les mesures de calorimétrie (avec des rampes pour le refroidissement et le chauffage de 10 K.mn^{-1}).....	95

Figure 3.10 : Différentes configurations des échantillons testés par diffusion de neutrons. La première incidence a) correspond au cas où le faisceau incident arrive perpendiculairement à la surface de la membrane : incidence normale (i. n.). b) incidence rasante (i. r.) : le faisceau de neutrons arrive pratiquement parallèle à la surface.....	96
Figure 3.11 : Spectres de diffraction du 8CB confiné pour deux températures 255 K (phase K) et 300 K (phase SmA). Les spectres ont été acquis pour deux incidences : incidence rasante (i. r.) et incidence normale (i. n.) par rapport au faisceau de neutrons incidents.....	96
Figure 3.12 : Spectres de diffraction du 8CB confiné pour diverses températures en a) incidence rasante et b) en incidence normale.....	97
Figure 3.13 : Dépendance en température des intensités normalisées des réflexions de Bragg de la phase cristalline K (raie à 0.48 \AA^{-1}) et de la phase smectique A (0.2 \AA^{-1}) pour le 8CB en volume (ronds noirs, ligne continue) et pour le 8CB confiné dans l'alumine (triangles noirs, ligne hachurée). Le domaine en température de la phase K_s est aussi reporté. La figure insérée montre un zoom du domaine en température de la phase smectique pour les deux matériaux permettant de mettre en valeur les décalages en températures pour les températures de transition.....	98
Figure 3.14 : a) Cliché de diffraction de neutrons à petits angles par l'utilisation du diffractomètre PAXY du 8CB en phase smectique à 300 K. b) Distribution angulaire de la raie de Bragg SmA du 8CB orienté par un champ magnétique de 0.6 T (ronds noirs, ligne pleine) et de la phase smectique A confinée dans l'alumine (triangles noirs, ligne hachurée).	100
Figure 3.15 : Spectres de diffraction obtenus en incidence rasante pour le 8CB confiné dans le silicium poreux. De haut en bas a), les échantillons ont été lentement refroidis de la phase isotrope à 188.4 K et b) ensuite réchauffés jusqu'à la phase isotrope.	101
Figure 3.16 : Diagramme de phase du 8CB en volume et du 8CB confiné dans le silicium poreux. a) Dépendance en température de l'intensité intégrée normalisée de la raie de Bragg SmA pour le 8CB en volume (croix noire, ligne), est ajoutée sur ce même graphique, l'intensité intégrée normalisée de la phase smectique dans le silicium poreux pour le refroidissement (rond noir, ligne) et au réchauffement (rond blanc, ligne). b) Dépendance en température de l'intensité intégrée normalisée de la phase K du 8CB en volume (croix noire, ligne) et de la phase K_s au refroidissement (carré noir, ligne) et au réchauffement (carré blanc, ligne). c) Dépendance en température de l'intensité intégrée normalisée de la phase K du 8CB en volume (croix noire, ligne) et de la phase K_s au refroidissement (triangle noir, ligne) et au réchauffement (triangle blanc, ligne) et de la phase K (triangle bas blanc, ligne) du 8CB confiné. Les flèches permettent le suivi du traitement thermique effectué et mettent en avant les hystérésis pour les transitions.....	103
Figure 3.17 : Dépendance en température des longueurs de corrélation pour les différentes phases cristallines du 8CB dans le silicium poreux. La longueur de corrélation de la phase K_s est symbolisée par l'utilisation de losanges noirs pour le refroidissement et blancs pour le réchauffement. Pour la phase K_s , les longueurs sont en ronds noirs pour le refroidissement et blancs pour la montée en température. La phase K est en triangle blanc.	104
Figure 3.18 : Spectres Raman pour le 8CB confiné dans de la silice poreuse de 233 à 289 K.	105
Figure 3.19 : Ajustements effectués pour le 8CB confiné à la température de 233 K. Le mode de vibration de la liaison CN peut se décomposer en 3 composantes distinctes à 2227, 2238 et 2244 cm^{-1}	106
Figure 3.20 : Résumé de l'ensemble des transitions de phase qui se produit dans le silicium poreux.....	107
Figure 4.1 : Croissance progressive suivant la température du pic de Bragg de la phase smectique du facteur de structure du 8CB confiné dans le silicium poreux. Le domaine en température est compris entre 310 et 255 K. Ces spectres ont été obtenus en incidence rasante. Aucun pic de Bragg smectique n'a pu être observé dans la deuxième configuration testée (représentée en ligne pointillée). Ce résultat montre le préférentiel alignement de la phase suivant l'axe des canaux.	115
Figure 4.2 : a) Cliché de diffraction de neutrons à petits angles par l'utilisation du diffractomètre PAXY du 8CB confiné dans le silicium poreux. b) Distribution angulaire de la raie de Bragg smectique du 8CB confiné dans le silicium correspondante où la largeur à demi hauteur fait $\theta_m=30^\circ$	115
Figure 4.3 : Facteur de structure du 8CB confiné dans le silicium poreux dans le domaine en moment de transfert du pic de Bragg smectique après soustraction du fond mesuré à 315 K (phase isotrope) pour deux températures a) à 300.2K et b) à 264.5 K. La résolution du spectromètre est représentée par le pic plein gris et met en valeur l'élargissement du pic smectique. Les résultats (ligne continue) se décomposent en un terme thermique (ligne en pointillée) et un terme de désordre (ligne hachurée). L'intensité de la raie smectique dépend essentiellement des fluctuations thermiques à 300.2 K tandis qu'à 264.5 K, elle est exclusivement dominée par la contribution du champ aléatoire. Il est aussi intéressant de noter la différence d'échelle entre les deux graphiques.	116
Figure 4.4 : Variation suivant la température de l'aire intégrée a_2 du terme des fluctuations statiques (ronds noirs) et de l'amplitude des fluctuations thermiques σ_1 (carré blanc) du 8CB confiné dans le silicium poreux. Les lignes continue et hachurée sont deux fits en loi de puissance de a_2 . Ces comportements sont différents de	

ceux obtenus pour le 8CB confiné dans l'alumine (chapitre 2), où l'intensité du pic de Bragg montre des transitions N-SmA et de cristallisation bien définies (ronds blancs, ligne pointillée) avec toutefois un léger décalage des températures.	117
Figure 4.5 : Variation suivant la température des longueurs de corrélation smectique ξ_{\parallel} (ronds noirs) et ξ_{\perp} (carrés blancs) du 8CB confiné dans le silicium poreux. La ligne en gris foncé est un guide pour les yeux. Les mêmes grandeurs sont aussi représentées pour le 8CB en volume (traits hachurés) et pour le 8CB confiné dans l'alumine (ligne en pointillé avec des ronds blancs).	119
Figure 4.6 : Evolution des longueurs de corrélation des domaines smectiques suivant la température pour a) différents aérogels [34] et b) pour plusieurs densités d'aérosils [35]. L'évolution de la longueur de corrélation des domaines smectiques croît graduellement suivant que la température baisse (cas des aérogels). L'amplitude des domaines dans les aérogels dépend de la fraction volumique de silice composant le matériau poreux comme l'atteste les différentes courbes (figure 4.6 a)). Le comportement est toutefois différent dans le cas des millipores où la taille des domaines smectiques sature à la taille des pores f et met en avant l'effet de taille finie dans ce cas précis comme il semble de même observé dans le cas des aérosils.	119
Figure 4.7 : Intensité intégrée du pic de Bragg smectique du 8CB confiné dans le silicium poreux suivant la longueur de corrélation. Les ronds blancs correspondent à l'intégration complète du facteur de structure expérimental, tandis que les carrés noirs montrent l'intégration de la composante du désordre déduite des analyses précédentes.	120
Figure 4.8 : Evolution suivant la concentration d'aérosils (désordre) a) de la longueur de corrélation des domaines smectiques b) du rapport a_2/σ_1 et c) $a_2\xi^3/\sigma_1$, d'après [35].	121
Figure 4.9 : Evolution du paramètre π mettant en avant l'orientation des molécules par rapport aux pores en fonction de la température pour le 8CB confiné dans une matrice de silice poreuse (même morphologie que le silicium poreux). Les ronds blancs correspondent au refroidissement tandis que les triangles noirs symbolisent le réchauffement. La ligne discontinue noire représente le même paramètre π du 8CB en volume dans une cellule où les molécules présentent un ancrage planaire.	123
Figure 4.10 : Intensité Raman normalisée du 8CB confiné dans la silice suivant la direction de polarisation du laser dans la phase smectique (ligne). La ligne avec points représente l'intensité Raman du 8CB confiné en phase isotrope. L'angle $\varphi=0$ correspond à une direction de polarisation parallèle à l'axe des canaux. En ligne hachurée, l'intensité Raman normalisée du 8CB en volume dans une cellule où les molécules présentent un ancrage planaire.	124
Figure 4.11 : Spectres obtenus par ellipsométrie spectroscopique d'une couche de silice poreuse de 4.2 μm . Les ronds blancs et noirs représentent les spectres expérimentaux tandis que les lignes continue (I_s) et pointillée (I_c) montrent les dispersions diélectriques du modèle mathématique.	125
Figure 4.12 : Spectres obtenus par ellipsométrie spectroscopique du 8CB confiné dans une couche de silice poreuse de 4.2 μm (figure 1.C.5a)). Les points blancs et noirs représentent les spectres expérimentaux tandis que les lignes continue (I_s) et pointillée (I_c) montrent les dispersions diélectriques du modèle mathématique appliqué pour corroborer l'expérience.	126
Figure 4.13 : Evolution des indices extraordinaire n_e (points noirs) et ordinaire n_o (points blancs) suivant l'axe des canaux du 8CB confiné. L'indice isotrope n_{iso} , combinaison des deux susceptibilités est aussi ajouté (croix noirs avec ligne continue). Les valeurs des indices sont données pour la longueur d'onde de 600 nm.	127
Figure 4.14 : Evolution des spectres pour différentes positions de focalisation dans une couche de silicium poreux vide greffée de 10 μm d'épaisseur. Les raies Raman de 2850 à 3000 cm^{-1} correspondent aux raies de vibration intramoléculaire des liaisons C-H des groupements CH_3 greffés en surface.	129
Figure 4.15 : Croissance progressive du pic de Bragg de la phase smectique du facteur de structure du 8CB confiné dans du silicium poreux rendu hydrophobe en fonction de la température dans le domaine s'étend de 261 à 307 K. Les spectres en ligne continue sont obtenus en incidence rasante des échantillons par rapport au faisceau incident de neutrons. Aucun pic de Bragg n'a été observé dans la deuxième configuration (incidence normale) symbolisée par une ligne discontinue.	130
Figure 4.16 : Intensité du facteur de structure du 8CB confiné dans le silicium greffé suivant l'orientation des échantillons par rapport au faisceau incident à la température de 280 K. La figure insérée représente la configuration expérimentale.	130
Figure 4.17 : Evolution de l'aire intégrée a_2 du terme des fluctuations statiques (ronds) et de l'amplitude des fluctuations thermiques σ_1 suivant la température. Les symboles noirs représentent la montée en température tandis que les symboles blancs sont assimilés au refroidissement.	131
Figure 4.18 : Evolution des longueurs de corrélation smectique ξ_{\parallel} (ronds noirs et blancs) et ξ_{\perp} (carrés blancs et noirs) du 8CB confiné dans le silicium poreux. Les symboles blancs représentent le comportement en	

refroidissant l'échantillon et en noir pour le réchauffement. Les mêmes grandeurs sont aussi représentées pour le 8CB en volume (ligne hachuré et continue).	132
Figure 4.19 : Différentes organisations moléculaires de phase cristal liquide observées dans des nanopores de forme cylindrique. a) organisation axiale des molécules suivant l'axe des pores dans des alumines poreuses non traitées, b) organisation radiale s'estompant au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la paroi, et c) organisation purement radiale.	133
Figure 4.20 : Différentes organisations directionnelles des molécules avec dans le cas a) une paroi lisse dont l'ancrage est homéotrope, b) un ancrage planaire mais la surface interne des pores est fortement désordonnée et c) ancrage homéotrope des molécules avec une surface interne. Les deux derniers schémas montrent que la direction des molécules en moyenne reste la même bien que l'ancrage soit différent.	135
Figure 5.1 : Spectre Brillouin relatif à de la silice poreuse dont la polydispersité est centrée aux alentours de 270 Å. Les deux modes Brillouin à hautes fréquences sont relatifs à des modes de volume se propageant parallèlement à l'axe des nanopores tandis que le mode à plus basse fréquence correspond à un mode se propageant perpendiculairement à ce même axe comme il est illustré sur la figure 5.2.	142
Figure 5.2 : Différents modes intervenant dans le processus de diffusion. k_i correspond au vecteur d'onde incident du laser, k_s , la direction du vecteur diffusé (cas de la rétrodiffusion), dans ce cas le mode Brillouin, de vecteur moment de transfert $q_{//}$, se propage parallèlement aux pores et sa fréquence vaut $\nu = \pm \frac{2m\nu}{\lambda_i} \sin \frac{\theta}{2}$. Une autre diffusion intervient, suivant la valeur de l'angle θ , un vecteur réfléchi s'observe de vecteur d'onde k'_i et le mode longitudinal Q_{\perp} sondé a une fréquence $\nu = \frac{Q_{\perp}v}{2\pi} = 2k_i \sin \theta$.	143
Figure 5.3 : Dispersion des différents modes Brillouin présents dans la silice poreuse suivant Q_{\perp} . En rond, est représenté le mode longitudinal de surface qui évolue linéairement suivant Q_{\perp} i.e. l'angle d'incidence du laser. Le deuxième mode longitudinal, celui de volume, parallèle à l'axe des pores est en carré. Le dernier mode identifié restant constant suivant Q_{\perp} est un mode transverse.	143
Figure 5.4 : Constantes élastiques de la silice poreuse utilisée et celles de la silice massive. Les constantes élastiques de la silice poreuse sont réduites pour s'affranchir de la densité de silice dans le matériau et sont exprimées en GPa. L'incertitude est estimée à ± 0.5 GPa.	144
Figure 5.5 : Spectres Brillouin obtenu pour le 8CB à température ambiante pour deux configurations expérimentales pour les polariseurs avec a) VV et b) polariseurs croisés VH. Dans le cas expérimental où les polariseurs sont en VV, un mode Brillouin est observé à haute fréquence dû à la silice composant la lamelle couvre objet et un autre mode Brillouin attribué au mode longitudinal du 8CB en phase liquide.	145
Figure 5.6 : Evolution de la fréquence du mode longitudinal du 8CB en volume suivant la température. Il est aussi représenté sur cette figure, l'évolution de la largeur de la diffusion quasiélastique.	146
Figure 5.7 : Spectres de diffusion Brillouin pour le 8CB confiné dans la silice poreuse pour plusieurs températures de 323 à 238 K. A basse température (238 K), le spectre est décrit par un mode Brillouin se propageant suivant l'axe des pores. Le 8CB a cette température est cristallin et ne peut par effet de poroélasticité dissiper et amortir ce mode. Au contraire, pour les autres températures, où le 8CB est en phase mésomorphe et isotrope, l'amortissement du mode est amplifié suivant la valeur de la viscosité du 8CB confiné.	147
Figure 5.8 : Evolution des différents modes identifiés dans le cas du 8CB confiné dans la silice poreuse suivant la température.	148
Figure 5.9 : Spectres $S_{inc}(Q, \omega)$ pour différentes valeurs de vecteurs de diffusion ($Q=0,434, 1,062$ et $1,417 \text{ Å}^{-1}$) pour le 8CB en volume à la température de 315 K. Une seule composante Lorentzienne (ligne noire) suffit à décrire les spectres expérimentaux.	151
Figure 5.10 : Evolution de la largeur à demi hauteur des composantes diffusionnelles Lorentziennes suivant le carré de la valeur des vecteurs de diffusion pour la phase isotrope du 8CB en volume à 315 K. Il est ajouté sur le même graphique la composante diffusionnelle de la phase smectique A du 8CB en volume à 296 K. L'évolution linéaire de ces largeurs suivant Q^2 permet d'extraire la valeur du coefficient d'autodiffusion pour ces deux températures.	152
Figure 5.11 : Spectres $S_{inc}(Q, \omega)$ pour différentes valeurs de vecteurs de diffusion ($Q=0,434, 1,062$ et $1,417 \text{ Å}^{-1}$) pour le 8CB en volume à la température de 296 K. Les courbes en lignes continues de chaque graphique représentent les composantes Lorentziennes nécessaires pour ajuster nos résultats expérimentaux.	152
Figure 5.12 : Evolution de largeur à demi hauteur de deuxième composante Lorentzienne suivant le carré de la valeur des vecteurs de diffusion pour le 8CB en phase SmA à 296 K. La largeur est quasiment constante pour la gamme de Q^2 sondée et montre un mouvement localisé dans l'espace comme le prouve l'évolution de l'EISF associé montré sur la figure 5.13 suivante.	153
Figure 5.13 : EISF $A(Q)$ correspondant à la deuxième composante quasiélastique de la fonction de diffusion $S_{inc}(Q, \omega)$. Les lignes montrent la simulation de l'EISF correspondant à un mode de tumbling dont l'ouverture est de 26° (ligne continue), 16° (ligne hachurée) et 11° (ligne pointillée).	154

Figure 5.14 : Spectres $S_{inc}(Q, \omega)$ pour différentes valeurs de vecteurs de diffusion ($Q=0,434, 1,062$ et $1,417 \text{ \AA}^{-1}$) pour le 8CB confiné dans le silicium poreux à la température de 296 K. Les courbes en lignes continues de chaque graphique représentent une composante Lorentzienne et un pic élastique utilisés pour accorder nos résultats expérimentaux.	155
Figure 5.15 : Evolution de la largeur à demi hauteur de la composante quasilélastique en fonction du carré du vecteur de diffusion.	155
Figure 5.16 : Diffusion élastique du 8CB confiné dans le silicium poreux (ronds) et du 8CB en volume (ligne noire), mesuré pour deux résolutions de fenêtres élastiques avec des spectromètres de a) rétrodiffusion (IN16) et b) temps de vol (G6.2). Seuls les scans obtenus au réchauffement (ronds blancs) et au refroidissement (ronds noirs) pour le 8CB confiné sont représentés, tous les autres scans ont été obtenus au refroidissement. L'intensité est corrigée de la contribution de la cellule vide, intégrée de 0.4 à 1.9 \AA^{-1} et normalisée par rapport à la plus basse température.	157
Figure 5.17 : Déplacement quadratique moyen du 8CB confiné dans le silicium poreux (ronds) et du 8CB en volume (ligne noire) au refroidissement obtenue par des spectromètres de a) rétrodiffusion (IN16) et b) temps de vol (G6.2) mesuré au refroidissement.	158
Figure 5.18 : a) Dépendance suivant Q de l'intensité élastique mesurée par rétrodiffusion (IN16) à la température de 280 K confiné dans le silicium poreux pour différents angles entre le faisceau de neutrons incidents et les échantillons de silicium. b) Dépendance suivant la température de l'intensité élastique mesurée par temps de vol (G6.2) du 8CB confiné dans le silicium poreux avec un moment de transfert parallèle ou perpendiculaire à l'axe des pores.	160

Introduction

Introduction

Contexte

Depuis une dizaine d'années, une part essentielle de l'effort en matière d'innovation concerne des matériaux fonctionnels dont les dimensions se réduisent de plus en plus jusqu'à l'échelle du nanomètre. Les nanosciences s'affichent comme la base des nouvelles technologies de demain et constitueront une activité économique prépondérante pour le 21^{ème} siècle [1]. De ce fait, la construction, la compréhension et le contrôle des nanomatériaux sont au cœur de la science actuelle et interpellent toutes les disciplines : physique, nanotribologie, chimie, nanofluidique, biophysique...

La manipulation de quelques atomes ou molécules à l'échelle nanométrique peut donner des propriétés nouvelles qui s'appuient souvent sur des concepts imposés par la mécanique quantique tout à fait surprenants. Richard Feynman (Prix Nobel, 1965) l'y reflétait en 1959 dans son fameux discours à la réunion annuelle de société américaine de physique : 'There is plenty of room at the bottom' [2].

En effet, une fois passée l'échelle nanométrique, les propriétés et concepts s'écartent largement de ceux du matériau macroscopique composé de plusieurs millions de milliards d'atomes. Plusieurs questions d'ordre fondamental se posent alors. Certaines, qui seront abordées dans ce manuscrit concernent en particulier la phénoménologie des transitions de phase, la thermodynamique ou encore la nature de l'ordre structural à l'échelle de la molécule ou de la dizaine de molécule pour des systèmes de taille nanométrique.

Une façon d'étudier des systèmes de taille nanométrique est possible en utilisant le confinement de fluides dans des matériaux mésoporeux [3, 4]. Le confinement offre l'opportunité d'étudier les systèmes à une échelle nanométrique en limitant la taille du système à celle imposée par la géométrie restreinte des matériaux poreux. Les fluides confinés dans des pores dont la taille correspond à plusieurs diamètres de molécules peuvent présenter des comportements physiques tout à fait originaux et incompris [3-39]. En plus de la limitation de taille du système, viennent s'ajouter d'autres effets qu'il est nécessaire de considérer comme les interactions avec la surface. En effet, l'utilisation de matrices poreuses implique un rapport surface sur volume important. Le confinement de fluides soulève bien sûr des intérêts de physique fondamentale comme le rôle des interactions de surface, de la variation de la dimensionalité du confinement et des effets de taille finie sur le comportement des changements de phase.

Différentes configurations de confinement peuvent être envisagées en modifiant la dimensionnalité spatiale des pores. Le confinement suivant une direction (pore fente) s'effectue en déposant un film de liquide sur un substrat solide inerte de forme et de composition appropriées (choix de nature chimique de la surface : hydrophobe, hydrophile). La caractérisation de tels films se fait par un appareil de force de surface, par ellipsométrie ou par des techniques de réflectométrie. Il a été permis de montrer que les longueurs de corrélation peuvent croître infiniment dans les deux dimensions parallèles aux murs mais seront limitées à la hauteur du film lui conférant des propriétés nouvelles [5]. Il est possible d'introduire d'autres axes de confinement par l'utilisation de pores à géométrie cylindrique. Dans ce cas, la réduction du diamètre des pores conduira à un confinement unidirectionnel. Avec ce type de géométrie, les longueurs de corrélation vont croître en respectant la longueur du cylindre [6, 7].

Parmi les matériaux mésoporeux pouvant être utilisés pour confiner des fluides, il est possible de citer les MCM-41, les verres poreux de silice, le silicium poreux ou encore des nanotubes de carbone [8-13]. Les verres poreux comme les aérogels présentent le principal avantage d'être transparents et offrent la possibilité d'utiliser des techniques de diffusion de la lumière pour caractériser les nanophases confinées [4, 6]. D'autre part, la nature de la surface peut être rendue hydrophobe par silanisation de la silice, réaction relativement aisée à effectuer [14].

Les principaux effets du confinement concernent une modification profonde des transitions de phase avec un abaissement des températures ou un changement de la nature des transitions. Les transitions comme la condensation capillaire ou la transition cristal-liquide sont largement abaissées pour des forts confinements où le diamètre des pores est de l'ordre d'une dizaine de diamètres moléculaires. Ces abaissments sont assez bien décrits en première approximation par la relation thermodynamique de Gibbs-Thomson qui décrit linéairement la dépendance de l'écart des températures de fusion entre le fluide confiné et celui en volume avec l'inverse du diamètre des pores [15]. Les propriétés de l'hélium liquide (^4He) en milieu confiné ont été largement discutées dans les années 1980 où la communauté scientifique était attirée par des problèmes de superfluidité [21-24]. Les principaux résultats obtenus ont pu montrer l'abaissement de la transition superfluide de l'Hélium confiné dans des pores de Vycor de 60 Å où pour les mêmes conditions de température, l'hélium en volume reste solide [21].

La cristallisation / fusion de fluides simples en situation de confinement a été largement débattue [16, 19, 20, 25]. Les températures de fusion et de cristallisation de gaz inertes comme l'argon ou le néon qui conduisent à la formation de structures simples telles des cristaux de type cfc, sont, en milieux confinés, abaissés et très bien décrites par la relation thermodynamique de Gibbs-Thomson [15]. Pour des confinements extrêmes, des transitions solide-solide inexistantes en volume peuvent être observées ainsi que la présence d'une couche interfaciale amorphe [27]. Cette couche d'épaisseur de l'ordre de 2 ou 3 diamètres moléculaires est relativement commune à tous les fluides confinés (liquides organiques, eau, molécules simples...) [27-29]. Ce résultat supporte l'idée qu'un solide « mouille » difficilement les murs des pores.

Le confinement entraîne, d'autre part un changement au niveau de la densité du fluide confiné. Ces aspects ont été récemment étudiés dans le cas de fluides simples ou pour des liquides ayant la propriété de constituer des réseaux formés par liaison hydrogène comme l'eau ou pour des alcools. Les matériaux poreux sont généralement en silice et présentent des fonctions silanols sur la paroi interne des pores, dont la majeure conséquence est de contribuer à la formation de couches anisotropes dans les pores et de perturber le réseau de molécules interagissant par liaisons hydrogène [16, 17]

Un autre aspect du confinement concerne la dynamique des fluides dans des géométries restreintes et où les effets de la nature chimique de la surface deviennent prépondérants [39]. Le confinement perturbe considérablement la dynamique des liquides qui est fortement ralentie près des parois des pores, alors que celle-ci suit un comportement plus similaire au matériau en volume au centre des pores. Les effets des interfaces impliquent une distribution des temps de relaxation et conduisent à une dynamique spatialement inhomogène en confinement [18, 39]. Un effet de taille finie est attendu aussi si la dynamique fait apparaître des longueurs de coopérativité de l'ordre du diamètre poreux. Un autre aspect de recherche fondamentale utilisant le confinement concerne la thématique des liquides surfondus et de la transition vitreuse [25]. Afin d'interpréter les changements considérables des temps de relaxation des liquides surfondus (à basse température jusqu'au verre), il est nécessaire d'introduire une longueur caractéristique supplémentaire mésoscopique (10-100 Å) [31]. Le confinement permet d'imposer une taille finie au système et est actuellement proposé

par de nombreux auteurs pour mieux décrire la longueur caractéristique associée à la dynamique coopérative des liquides surfondus [14, 25, 32, 33]. Ceci suppose de connaître parfaitement les matrices poreuses et de quantifier les différents aspects relatifs au confinement (diamètre des pores, interface fluide-matrice...). Cependant, les résultats obtenus montrent que les effets de surface sont considérables [18]. La dynamique des liquides est fortement ralentie près des parois des pores, alors que celle-ci suit un comportement plus proche du matériau en volume au centre des pores. Les effets des interfaces impliquent une distribution des temps de relaxation et conduisent à une dynamique spatialement inhomogène en conditions de confinement [18, 37-39].

Dans les paragraphes précédents, nous avons introduit les principaux aspects du confinement dans le cas de fluides simples qui sont des effets de taille réduite et d'interaction avec la surface. Dans le cas de systèmes complexes, d'autres effets viennent s'ajouter. Notamment dans le cas des cristaux liquides, les notions d'ancrage des molécules avec la surface sont à considérer de même que les effets de coopérativité des molécules à l'approche des transitions. En effet, les cristaux liquides sont beaucoup plus sensibles à la dimensionalité du système par leur faculté à développer des ordres orientationnels ou translationnels selon différentes directions. De plus, l'existence de transitions continues rend ces systèmes sensibles aux effets de désordre gelé induit par le confinement (comme l'hélium liquide). Les études menées en confinement sur de tels systèmes s'attachaient à déterminer l'ordre orientationnel des molécules de cristal liquide dans des pores fortement unidirectionnels. Finotello *et al.* [24] ont ainsi montré, en utilisant comme matrices de confinement des membranes d'alumine poreuse (anopores), l'ordre préférentiel des molécules suivant l'axe des pores qui est maintenu pour des températures supérieures à la transition N-I.

Récemment, plusieurs groupes [34-36] ont montré que l'utilisation de matrices poreuses de structure désordonnée à longue distance et spatialement isotrope comme les aérogels se révèle adéquate pour étudier les effets du désordre gelé sur le comportement des transitions de cristaux liquides et ouvre la porte à de nouvelles théories en physique statistique. Ces auteurs ont mis en évidence l'importance du désordre qui, couplé avec l'ancrage des molécules de cristal liquide perturbe complètement la séquence de transitions de phase du cristal liquide. La transition SmA-N est supprimée et laisse place à la mise en ordre progressive d'une phase smectique dont l'ordre n'est plus qu'à courte portée. Ces résultats sont à relier avec les prédictions théoriques de Radzihovsky *et al.* [40] concernant l'effet du faible désordre sur un système proposant une transition continue comme c'est le cas pour les cristaux liquides.

Problématique du sujet de thèse

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés physico-chimiques de nanophases anisotropes de type cristal liquide sous un fort confinement unidirectionnel. Les études actuelles s'attachent à interpréter les effets du confinement (transitions de phase, dynamique) sur des molécules globulaires relativement simples. Nous envisageons de comprendre les répercussions du confinement sur des systèmes complexes possédant de nombreux degrés de liberté.

Les cristaux liquides rentrent dans la classification des fluides dits complexes ou de la matière molle et sont des matériaux intéressants pour leurs diverses propriétés physico-chimiques. Ces matériaux élastiquement mous présentent notamment un riche diagramme de phases dont certaines sont anisotropes. Ils sont d'autre part largement employés de part leurs

propriétés optiques dans le cas des afficheurs comme les écrans PDLC, LCD... Ces systèmes présentent des corrélations orientationnelles et translationnelles à longue portée et des effets prétransitionnels forts qui seront intéressants de suivre sous un confinement unidirectionnel. Notamment, comment l'interface du pore et sa géométrie modifient la nature des corrélations orientationnelles et translationnelles du cristal liquide ainsi que ses transitions de phase ?

L'originalité de l'approche utilisée dans ce projet a été de considérer un confinement fortement unidirectionnel via l'emploi de deux matériaux poreux répondant à cette géométrie particulière : l'alumine et le silicium poreux. La forme des nanopores s'apparente à des canaux et montre une longueur macroscopique suivant une direction tandis que suivant les deux autres axes de confinement les longueurs se limitent à la taille du diamètre des pores. Pour dissocier les effets d'anisotropie des nanophases, il est important de travailler avec des matériaux mésoporeux présentant un alignement des pores suivant une seule et même direction. La décomposition et l'étude des composantes d'une observable selon la direction macroscopique et la direction nanoscopique de confinement pourront être distinguées par différentes techniques telles la diffusion de neutrons par exemple en sondant la matrice sous deux incidences spécifiques. L'alumine poreuse et le silicium poreux offrent cet avantage par rapport à d'autres matériaux poreux, comme les MCM-41 qui présentent des pores réguliers et cylindriques mais sont sous forme de poudre. Lors d'expériences en volume comme la diffusion de neutrons ou la résonance magnétique nucléaire (RMN), toutes les informations relatives à l'orientation des nanophases seront perdues du fait de la moyenne de poudre occasionnée par la nature du matériau poreux. Le silicium poreux présente de plus une morphologie particulièrement désordonnée à l'échelle nanométrique qui permet d'introduire des effets de champs aléatoires anisotropes sur le système confiné. Dans cette thèse, nous avons étudié le confinement d'un cristal liquide modèle dans deux matériaux poreux : les alumines poreuses commerciales de chez Whatman et le silicium poreux dont la synthèse est connue depuis les années 1990. Nous avons porté une attention particulière sur l'étude du confinement du cristal liquide dans ce dernier matériau poreux qui a montré des résultats tout à fait originaux. D'autre part, on s'attend à ce que le confinement fortement unidirectionnel induise une brisure de symétrie de la phase confinée qui peut se refléter sur des grandeurs isotropes (coefficient de diffusion, facteur de structure du liquide) pour le matériau en volume qui sous confinement unidirectionnel se révèlent comme anisotrope. L'effet le plus immédiat attendu est aussi le couplage potentiel entre l'anisotropie des nanophases du cristal liquide confiné (ordre nématique, couches smectiques) et la géométrie 1D des canaux.

Organisation du manuscrit

Le premier chapitre de ce mémoire a pour objet de présenter précisément les matériaux utilisés : les matrices poreuses et le cristal liquide. Le silicium poreux sera particulièrement décrit par une étude faite par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée avec une analyse d'image. Cette première partie permettra aussi de présenter d'autres matériaux mésoporeux (MCM-41, Aérogels) qui sont couramment employés par la communauté scientifique. La deuxième partie du chapitre concerne les propriétés du matériau en volume du cristal liquide thermotrope modèle le 8CB. Il sera mis l'accent sur le développement théorique effectué au cours de ces dernières années sur la notion de paramètre orientationnel, translationnel et nous discuterons tout particulièrement la nature des transitions de phase que présente ce cristal liquide. Enfin, la dernière partie montre la vérification de l'imprégnation du cristal liquide confiné dans les matériaux poreux.

Le deuxième chapitre traite des techniques expérimentales nécessaires pour caractériser les systèmes hybrides : 8CB dans l'alumine et dans le silicium poreux. L'utilisation de techniques complémentaires allant de la diffusion de la lumière à celles des neutrons en passant par la calorimétrie s'est révélée indispensable pour identifier tous les aspects physiques intervenant lors du confinement.

Le troisième chapitre concerne la séquence de phase du cristal liquide en volume et confiné dans les deux matrices poreuses. Cette étude a pu être effectuée par calorimétrie pour le 8CB confiné dans l'alumine. La diffusion de neutrons a montré tous ses avantages pour cerner au mieux les différentes phases que présentent le 8CB confiné à basse température.

Dans le quatrième chapitre, nous nous concentrons plus en détails sur les effets du désordre gelé sur la transition continue SmA-N du 8CB. Une précise analyse de la forme des pics de Bragg relatifs à l'ordre smectique est particulièrement décrite. Cette analyse a été nécessaire pour dissocier les effets du désordre gelé présent dans le silicium poreux des effets thermiques propres au cristal liquide. Ce chapitre permet d'exposer d'autre part, nos résultats expérimentaux relatifs à la caractérisation du couplage entre l'anisotropie des phases et la géométrie fortement unidirectionnelle des canaux et d'identifier le couplage préférentiel des champs aléatoires avec les différents paramètres d'ordre du cristal liquide.

Le cinquième chapitre présente une étude par diffusion quasiélastique de neutrons de la dynamique du 8CB en volume et confiné dans les deux matrices. L'utilisation de deux spectromètres couvrant deux gammes spectrales spécifiques a permis de caractériser au mieux la dynamique du 8CB en volume. En utilisant cette même technique, nous avons pu comparer la dynamique du 8CB confiné et décrire les effets de confinement conduisant à une mobilité des molécules extrêmement ralentie.

Chapitre 1

Chapitre 1

Matériaux : Matrices poreuses et cristal liquide

L'originalité de notre étude repose sur le confinement fortement unidirectionnel par l'utilisation de pores cylindriques dont le rapport longueur sur diamètre est extrêmement grand (d'un rapport 1000). Cette géométrie particulière modèle permet l'étude des propriétés de nanophases qui conservent une longueur macroscopique où les corrélations à longue portée sont envisageables mais annihilées suivant les deux autres directions (diamètre du pore).

D'autre part, un alignement préférentiel de tous les pores sur une échelle macroscopique offre l'opportunité de séparer les différentes composantes d'une observable donnée selon les axes du pore. L'étude de ces composantes selon la direction macroscopique et la direction nanoscopique de confinement pourront être distinguées par différentes techniques telle la diffusion de neutrons par exemple en sondant la matrice sous deux incidences spécifiques. Un autre aspect concerne l'étude des phases confinées suivant l'axe des canaux en fonction de la cote en z par des techniques confocales comme la spectroscopie microRaman. Les matériaux poreux utilisés dans cette thèse doivent présenter des pores fortement unidirectionnels, parallèles et alignés suivant la même direction. A l'heure actuelle, les échantillons répondant à ces critères sont le silicium poreux, l'alumine poreuse (anopores) et les membranes dites à traces ou track-etch.

Le fluide complexe confiné choisi a été le cristal liquide modèle thermotrope : le 4-n-octyl-4-Cyanoobiphenyl (8CB) qui présente deux phases mésomorphes : une phase nématique (N) et une phase smectique A (SmA). Ce cristal liquide a été largement étudié aussi bien en volume qu'en conditions de confinement. De ce fait, la confrontation de nos résultats expérimentaux pourra être envisagée avec des études précédentes menées sur des matrices poreuses de nature différente.

Ce chapitre se décompose en trois parties distinctes consacrées aux matrices poreuses utilisées dans cette thèse qui sont le silicium poreux et l'alumine poreuse, les cristaux liquides et aussi une dernière partie traitant de la méthode d'imprégnation du cristal liquide dans les matrices poreuse.

Dans la première partie 1.A de ce chapitre, après un bref historique sur la découverte du silicium poreux, nous présenterons de façon détaillée le procédé de synthèse du silicium poreux et discuterons de la morphologie des couches poreuses. De même, la synthèse de l'alumine poreuse sera exposée avec une caractérisation sur la polydispersité en taille de pores des membranes. L'objet de la première partie de ce chapitre sera aussi de présenter un certain nombre de matériaux mésoporeux couramment utilisés par la communauté travaillant sur le confinement et permettre au lecteur de visualiser les différents types de matrices citées au cours de ce mémoire. Les membranes à traces de paramètre modulable (géométrie des pores) dans le cadre de ces travaux seront présentées en mettant l'accent sur la synthèse particulière de ces matériaux. Nous présentons aussi les aérosols, particules de silice permettant d'introduire des effets de désordre de surface dont l'utilisation dans un cristal liquide modèle soulève des questions sur l'effet des ancrages aléatoires sur la transition continue SmA-N.

L'objectif de la deuxième partie 1.B. est de définir dans un premier temps les phases mésomorphes et comment celles-ci peuvent être caractérisées par leur paramètre ordre orientationnel et translationnel. Il sera présenté d'autre part un recensement des phases mésomorphes les plus communes. La présentation du 8CB sera ensuite exposée en portant l'accent sur l'organisation de la phase SmA de ce cristal liquide. Une description phénoménologique des transitions de phase du 8CB : N-I et la SmA-N est exposée.

Enfin, la troisième partie de ce chapitre porte sur le protocole expérimental de remplissage des cristaux liquides et la vérification de l'imprégnation dans les matrices poreuses par diffusion Raman et par ellipsométrie spectroscopique.

1.A Matériaux Poreux

1.A.1 Formation du silicium Poreux

La majeure partie de mon travail de thèse se reporte à la compréhension des propriétés du 8CB dans les matrices de silice et de silicium poreux où différents aspects de thermodynamique statistique notamment l'effet du désordre sur une transition continue ont pu être étudiés. Nous proposons de décrire de façon détaillée ces deux matériaux largement utilisés dans cette thèse.

1.A.1.1 Historique

En 1956, Ulrich et Tuner [41, 42] en étudiant l'électropolissage du silicium en milieu d'acide fluorhydrique concentré ont observé la formation de films épais insolubles. Le caractère de la structure poreuse de films a été découverte par Watanabe *et al.* [8] qui ont par ailleurs employé ces couches poreuses après oxydation pour constituer des couches isolantes pour des semi-conducteurs. La démonstration dans les années 90 de la luminescence du silicium poreux a considérablement accru l'intérêt et la recherche sur ce type de matériau [43]. A l'heure actuelle, le silicium poreux et la silice poreuse sont beaucoup étudiés dans le cadre de dispositifs intégrés où la porosité modulable du matériau permet de générer des guides d'ondes pour la propagation de la lumière [9, 44].

1.A.1.2 Synthèse du silicium poreux

La synthèse du silicium poreux et de la silice poreuse utilisés dans cette thèse a été réalisée au laboratoire de l'ENSSAT à Lannion, Université Rennes I dans le cadre d'une collaboration menée avec Mohammed Guendouz.

Le silicium poreux résulte de l'anodisation d'un substrat de silicium monocristallin dans une solution à base d'acide fluorhydrique. La réaction électrochimique qui s'effectue à l'interface silicium / électrolyte consiste en une dissolution localisée du substrat en profondeur produisant un matériau poreux.

La solution d'électrolyte est un mélange d'eau, d'acide fluorhydrique et d'éthanol à rapport de 2:2:1 pour des conditions standards d'expérience. La nature de la surface de silicium étant relativement hydrophobe, les solutions aqueuses s'infiltreront difficilement. L'ajout d'éthanol de bonne mouillabilité permet l'imprégnation et un meilleur transport de l'acide fluorhydrique dans les pores et facilite d'autre part l'évacuation des bulles d' H_2 formées au cours de la réaction. La concentration en éthanol est un paramètre essentiel pour l'obtention de couches poreuses homogènes latéralement et sur leur épaisseur.

La cellule électrochimique représentée en figure 1.A.1 est constituée en téflon afin de résister à l'attaque de l'acide fluorhydrique. Le substrat de silicium monocristallin appliqué contre un bloc de métal constitue l'anode du dispositif électrochimique et la cathode est généralement en platine ou tout autre métal inerte à l'acide fluorhydrique. La réaction électrochimique, dissolution anodique du silicium s'effectue soit en fixant la densité de courant J (mode galvanostatique) soit en fixant la différence de potentiel entre les deux électrodes (mode potentiostatique).

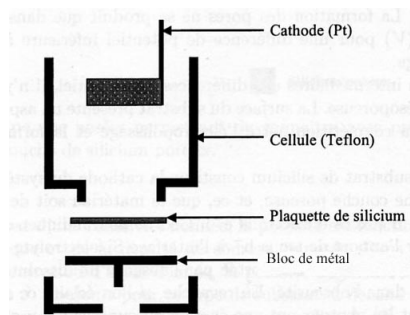


Figure 1.A.1 : Vue transverse de la cellule de dissolution électrochimique. D'après Halimaoui [45].

L'évolution du comportement densité de courant-tension pour une dissolution anodique du silicium est reportée en figure 1.A.2.

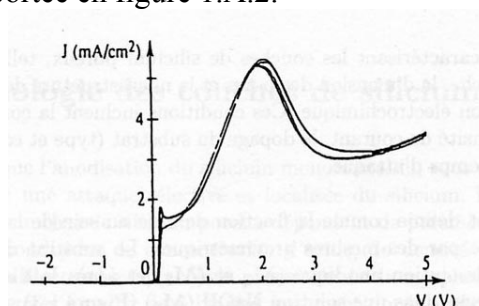


Figure 1.A.2 : Courbe caractéristique densité courant J – tension V de l'attaque électrochimique à l'interface Si (type p) / solution fluorée. D'après Chazaviel [46].

L'allure du comportement courant-tension obtenue par Chazaviel *et al.* [46] est caractéristique de l'attaque électrochimique de substrats dopés au bore p ou faiblement résistifs (p+). Pour des fortes différences de potentiel, l'attaque chimique du silicium se révèle homogène et donne une surface plane et non rugueuse (électropolissage du silicium). Pour des faibles valeurs de potentiel, la densité de courant J augmente considérablement. Dans ce régime, l'attaque s'effectue en profondeur dans la couche et donne lieu à la formation de pores. Cette formation ne se produit que dans la partie initiale de la courbe au dessous de la valeur de la différence de potentiel correspondant au régime d'électropolissage (premier pic de tension).

Lehman et Goesle [47, 48] ont proposé un mécanisme de formation des pores basé sur l'oxydation de liaisons à la surface. Ces auteurs proposent des principes quant à la dissolution du silicium. L'apport de trous h^+ à l'interface silicium / électrolyte est essentielle et fragilise les liaisons Si-Si. La réaction de dissolution, consommatrice de trous implique une déplétion de porteurs dont la taille et morphologie sont liées directement au type de substrat et au taux de dopage [49]. La dissolution ne s'effectuera qu'en profondeur où l'apport de trous h^+ de la part du silicium est possible. Pour du silicium monocristallin (100) fortement dopé p+, l'attaque électrochimique est fortement unidirectionnelle conduisant à la synthèse du silicium poreux dit colonnaire.

La texture du silicium poreux dépend de divers paramètres lors de l'anodisation tels le temps de l'attaque chimique, la densité de courant ou encore la concentration en acide fluorhydrique et le type et taux de dopage du silicium monocristallin.

La porosité représente la fraction de vide dans la couche poreuse et peut être déterminée par des mesures gravimétriques, des mesures d'adsorption de gaz (méthode BET), par ellipsométrie ou encore par une exploitation de clichés de microscopie. Dans le cadre de

cette thèse, les porosités ont été déterminées par une analyse d'image des clichés représentant l'état de surface des couches poreuses et sont présentées dans la section suivante. La porosité est fonction de la concentration en acide fluorhydrique et de la densité de courant imposée. Pour du silicium dopé p, pour une concentration d'acide fixé, la porosité augmente avec la densité de courant appliquée.

1.A.1.3 Morphologie des couches poreuses

La morphologie des pores dépend étroitement du type (n ou p) et du taux de dopage ainsi que de l'orientation cristallographique du substrat de silicium [49]. La dissolution électrochimique de substrat de type p conduit à des pores de très faible dimension (entre 100 et 500 Å) qui d'autre part semblent être interconnectés. Le réseau de pores est homogène et donne un matériau relativement isotrope. Pour des concentrations en porteurs plus importantes, les pores constitués sont anisotropes et non connectés où la direction est celle des lignes cristallographiques du substrat de silicium. Le silicium utilisé dans le cadre de cette thèse s'est porté sur le choix de substrat de Si monocristallin (100) de type p⁺ fortement dopé par des atomes de bore.

La morphologie des couches poreuses (épaisseur, taille des pores) a été étudiée au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB) à effet de champ de marque JEOL. Cette étude a fait l'objet d'une collaboration avec Joseph Le Lannic du Centre de Microscopie Electronique à Balayage et Micro Analyse (CMEBA) de l'université de Rennes I. L'avantage du MEB à effet de champ est la possibilité de travailler sur des échantillons faiblement isolants tout en conservant une excellente résolution à basse tension. Les vues de la surface et de profil d'un échantillon de silicium poreux sont représentées sur la figure 1.A.3

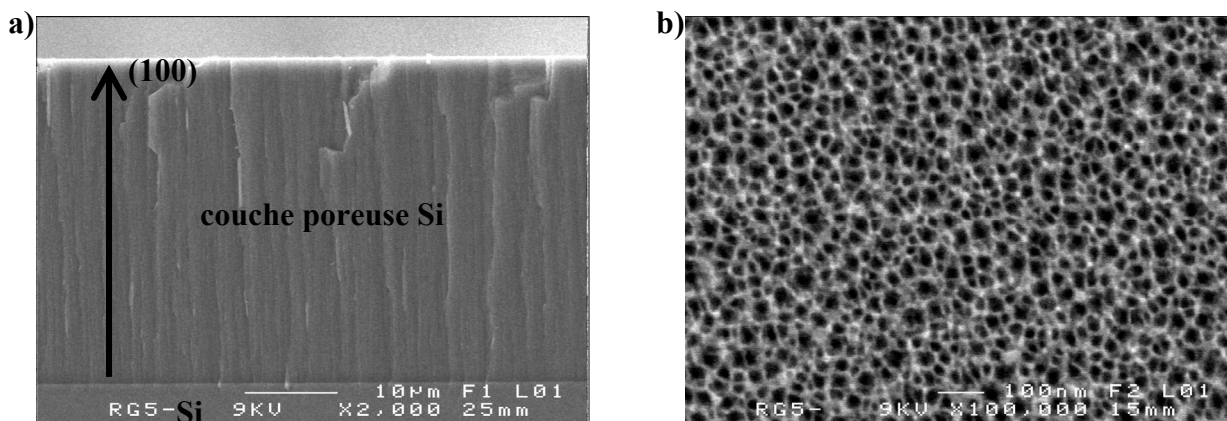


Figure 1.A.3 : a) Vue transverse d'une couche poreuse de silicium dopé p+. Cette couche poreuse repose sur un substrat de silicium monocristallin d'axe cristallographique (100). b) Vue de plan de cette même couche poreuse. Les pores en noir sont de section cylindrique et séparés par des parois de silicium visualisées en blanc.

Le cliché transverse de la couche poreuse permet un contrôle de la morphologie unidirectionnelle (100) des pores. D'autre part, cette vue nous renseigne également sur l'épaisseur (ici 30 µm) de la couche du matériau, qui varie linéairement suivant le temps d'attaque chimique. La vue de plan montre le réseau de pores (noir) séparés par des parois de silicium (blanc). Les parois de silicium semblent être d'épaisseur constante et dépendent du dopage du substrat. Les couches poreuses présentent une forte polydispersité en taille de pores qui nécessite une étude approfondie via des analyses d'images.

1.A.1.4 Analyse d'images

Le travail d'analyse d'image permettant d'établir une distribution en tailles de pores a été effectué en collaboration avec le laboratoire de L'ENSSAT. B. Coasne, par une analyse de clichés de microscopie électronique à transmission [50], souligne que la porosité reste la même suivant la profondeur du fait de l'anisotropie des couches. Ainsi, les analyses de surface des clichés obtenus par microscopie électronique seront représentatives de l'ensemble de l'échantillon.

Pour l'analyse d'image, nous avons adopté la démarche suivante. Nous avons ajusté le seuil de luminosité pour obtenir un contraste binaire de telle façon à ce que l'ensemble des pores soit toujours présent dans l'image binaire (figure 1.A.4 b)). Une valeur trop importante de ce seuil entraîne une interconnection des pores ce qui dans notre cas est impossible au vu des images acquises par microscopie (figure 1.A.4 a)). Afin de respecter la condition de non-connection des pores, le traitement d'image montre que les parois des pores n'ont plus une épaisseur homogène et surestime celle-ci. Ceci implique que les murs séparant les pores prennent une partie de l'information de la porosité de l'échantillon et sous estime la taille moyenne des pores. Toutefois, ce traitement d'image permet d'envisager un ordre de grandeur de la porosité de nos échantillons poreux, d'obtenir la polydispersité des diamètres des pores et de comparer les différents échantillons de façon relative.

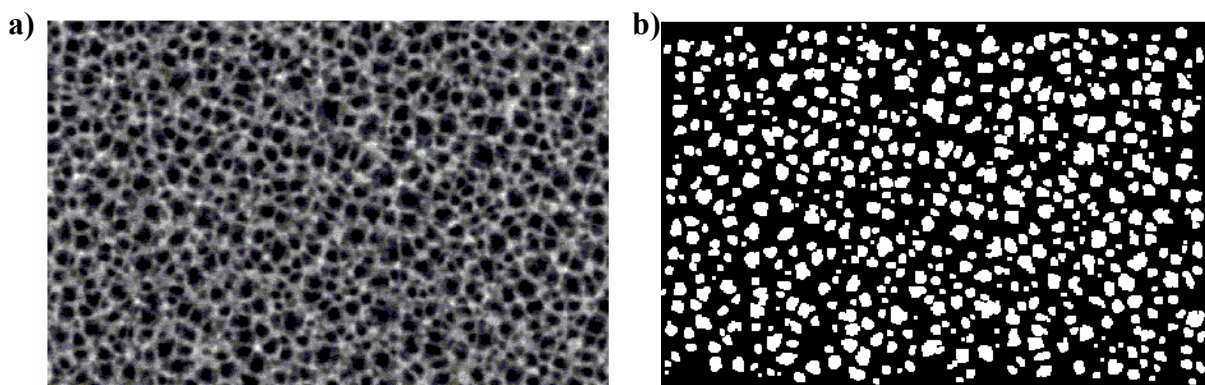


Figure 1.A.4 : a) Vue de plan de la couche poreuse de la figure 1.A.3b). b) Image binaire obtenue après le cliché obtenue par microscopie en ajustant le seuil pour que l'ensemble des pores reste apparent.

1.A.1.4.1 Distribution de taille des pores

La binarisation des clichés de MEB permet d'attribuer un diamètre moyen pour l'ensemble des pores. La distribution pour les échantillons de silicium a été déterminée pour un ensemble de 410 pores sur une image de surface $A=78299600 \text{ \AA}^2$ (grandissement $\times 100\,000$). La distribution représentée sur la figure 1.A.5 est centrée pour des pores possédant un diamètre proche de 300 \AA et la dimension moyenne des pores correspond à 310 \AA . La dispersion en taille de pores, déterminée par la largeur à mi hauteur des distributions est de 100 \AA .

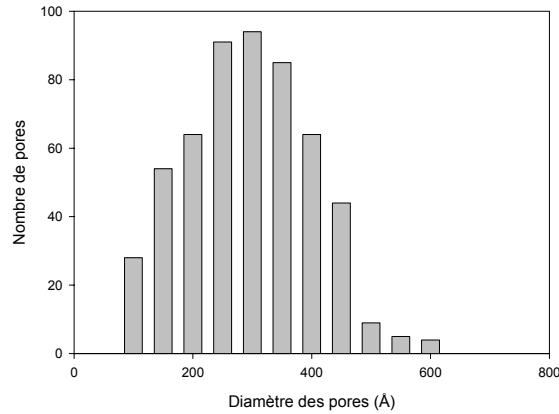


Figure 1.A.5 : Distribution de tailles de pore pour une couche de silicium montrée sur le cliché MEB de la figure 1.A.3.

La porosité P peut-être déduite du traitement d'images. La porosité se calcule aisément en effectuant le rapport de la somme des aires A_i de chaque pore i sur l'aire de l'image avec laquelle le traitement d'image a été effectuée :

$$P = \frac{\sum_i A_i}{A}$$

La porosité résultant du traitement pour les images 1.A.4 est de l'ordre de 60 %. De la même façon, un volume poreux peut-être déduit en effectuant la somme de l'aire de chaque pore i multipliée par l'épaisseur e de la couche poreuse.

$$V_{\text{poreux}} = P.e.\sum_i A_i$$

Le volume poreux est d'environ équivalent à 4 μL par échantillon de silicium poreux pour une épaisseur d'environ 30 μm et une surface de $5,3.10^{-4} \text{ mm}^2$.

1.A.1.4.2 Inhomogénéité de la morphologie des pores et la notion de désordre

Nous discutons maintenant du désordre et des irrégularités présentes sur la surface interne des pores fortement unidirectionnels.

Ces irrégularités de surface peuvent être observées par ailleurs par microscopie à très fort grossissement. L'agrandissement des coupes transverses des couches poreuses montre la morphologie des pores le long de leur axe. La figure 1.A.6 représente à fort grossissement les parois d'un échantillon de silice synthétisé au laboratoire de l'ENSSAT (silicium oxydé mais conservant la même morphologie que le silicium poreux) séparant les différents pores formant la couche poreuse. L'observation d'une structure irrégulière peut-être clairement identifiée avec la présence d'angles et de dissymétries.

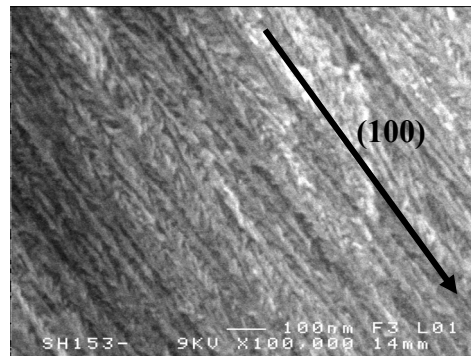


Figure 1.A.6 : Vue transverse de microscopie électronique à balayage d'un échantillon de silice poreuse sous un grossissement de 100 000. Les parois internes sont relativement découpées et ne présentent aucunement une structure lisse et régulière.

Une étude à plus fort grossissement des parois internes des pores de matériaux similaires a été réalisée par N. Errien *et al.* [51] en employant la microscopie électronique à transmission (TEM) dont le cliché réalisé est montré sur la figure 1.A.7. La figure 1.A.7 présente une vue transverse d'un échantillon de silicium de type p+. Le cliché réalisé montre la présence de fortes irrégularités de surface avec des zones de rétrécissement. Cependant, toutes les vues prises par microscopie doivent être pondérées par les limitations de ces techniques. En effet, les méthodes de microscopie électronique offrent des vues à 2D pour des objets à 3D. Les zones d'ombres observées dans le cas du cliché réalisé à haute résolution en TEM, associées à des rétrécissements de parois qui sont potentiellement perturbés par la présence de matière située au dessus du plan réel. Ces zones d'ombre compliquent la mesure directe de la morphologie réelle des pores. Cependant, les expériences menées sur différentes géométries de pores de silicium en utilisant l'adsorption de gaz (méthode BET) par Wallacher *et al.* [52] confirment la présence de fortes irrégularités de surface qui étaient mises en évidence par microscopie.

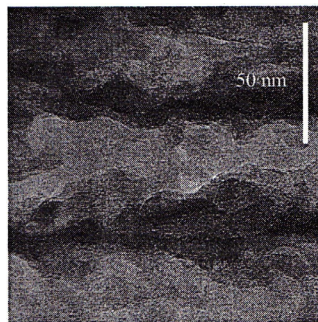


Figure 1.A.7 : Vue transverse de microscopie électronique à haute résolution d'un échantillon de silicium dopé p+.

D. Wallacher *et al.* [52] ont étudié par condensation capillaire de N₂ et d'Ar différentes géométries de pores schématisées constitués par du silicium (forme colonnaire du silicium, dopé p+).

Quelle que soit la géométrie du pore testée, les isothermes d'adsorption montrent une hystérésis, plus ou moins prononcée suivant la température de l'expérience, et permettent aussi de vérifier les formes globales des pores. La forme détaillée des isothermes a été interprétée comme étant due au désordre gelé résultant des irrégularités de la surface.

1.A.1.5 Composition chimique du silicium poreux

La méthode Elastic Recoil Detection Analysis (ERA) et des mesures d'absorption Infra Rouge à basse température ont montré que la surface des couches du silicium poreux est en majorité composée d'espèces hybrides SiH , SiH_2 , SiH_3 [50]. Le reste de la surface est recouvert d'impuretés telles que du fluor, carbone et oxygène. Les échantillons poreux laissés à l'air subissent l'oxydation naturelle sur une dizaine d'Angström. Cette oxydation modifie complètement la surface interne en substituant les H liés à des oxygènes constituant SiOSi et des groupements silanols (SiOH).

1.A.1.6 Synthèse de la silice poreuse

Le silicium poreux absorbe la lumière dans le domaine du visible et constitue de ce fait une couche antireflet pour le silicium massif [53, 54]. De ce fait, l'étude des propriétés des nanophases confinées dans le silicium par diffusion de la lumière (spectroscopie Raman, ellipsométrie spectroscopique) ne pourra être envisagée à moins de travailler pour des géométries particulières des échantillons (étude transverse des couches en spectroscopie micro Raman ou dans le proche IR). La passivation de la couverture chimique du silicium par de l'oxyde de silicium, transparent aux longueurs d'onde du visible, offre l'opportunité de sonder, dans ce cas, par diffusion de la lumière et d'obtenir des informations complémentaires des phases confinées.

La silice poreuse s'obtient par oxydation thermique des couches de silicium poreux. Cette transformation nécessite une préoxydation d'une heure du silicium poreux de la couche à 570 K sous une atmosphère de 12 mbar d' O_2 . Cette étape est indispensable pour pouvoir conserver la morphologie du réseau de pores du matériau. L'oxydation s'effectue ensuite à une température de 1270 K. Les matériaux à base de silice ont été obtenues à partir du silicium poreux de type colonnaire (dopé p+). La figure 1.A.8 montre une vue de plan par MEB de la couche de silice poreuse qui est relativement similaire à celle obtenue dans le cadre d'une couche de silicium poreux.

De la même façon, une estimation de la distribution en taille des pores a été réalisée (figure 1.A.9) et montre que le diamètre moyen est de 270 Å, légèrement inférieur aux échantillons de silicium synthétisés dans les mêmes conditions d'anodisation. L'apport d'oxygène au cours de l'oxydation implique une diminution du diamètre des pores.

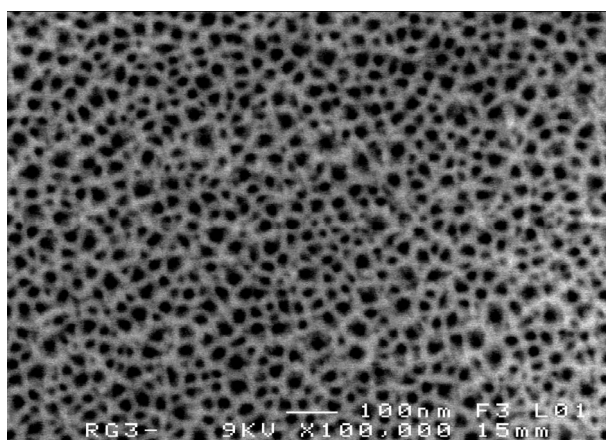


Figure 1.A.8 : Vue de plan de couche poreuse formée de silice. Les pores en noir sont de section cylindrique et séparés par des parois de silice visualisées en blanc qui sont constantes mais supérieures à celles dans le cas d'une couche constituée exclusivement de silicium pour les mêmes conditions d'anodisation.

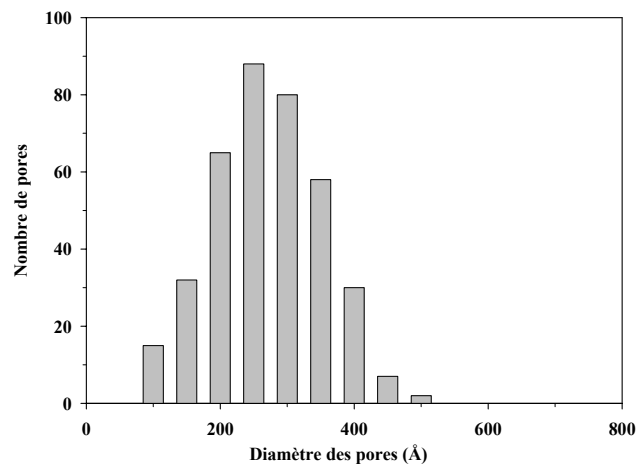


Figure 1.A.9 : Distribution en taille de pores pour une couche d'oxyde de silicium montrée sur le cliché MEB de la figure 1.A.8.

1.A.2 Formation de l'alumine poreuse

Les membranes d'alumine poreuse ou anopores sont commercialisées par l'entreprise Whatman. Elles sont utilisées pour traiter des problèmes de filtration à plusieurs échelles dans divers domaines comme l'analyse microbiologique, la stérilisation ou encore dans le cas des biotechnologies. Ces membranes ont été largement utilisées pour le confinement unidirectionnel du 8CB par différentes équipes [6, 55].

1.A.2.1 Synthèse de l'alumine poreuse

Les anopores sont synthétisés d'une façon analogue au silicium poreux par un procédé d'anodisation électrochimique découvert par Furneaux *et al.* [56]. Les conditions électrochimiques qui sont maintenant bien maîtrisées et connues comme le voltage ou la densité de courant contrôlent le diamètre des pores créés ce qui permet d'assurer la reproductibilité de la structure.

1.A.2.2 Morphologie des couches poreuses

La microstructure des anopores dépend des divers paramètres lors de la réaction d'anodisation d'une matrice d'aluminium. La morphologie des couches poreuses a été caractérisée par la microscopie électronique à balayage. Les clichés transverses en figure 1.A.10 montrent l'organisation des pores suivant l'épaisseur de la couche poreuse. Les pores, de géométrie cylindrique, parallèles les uns aux autres, présentent un fort alignement unidirectionnel sur les 55 μm d'épaisseur de la membrane poreuse. D'autre part, à fort grossissement, les pores sont relativement bien décrits et ne présentent pas d'irrégularité de surface importante.

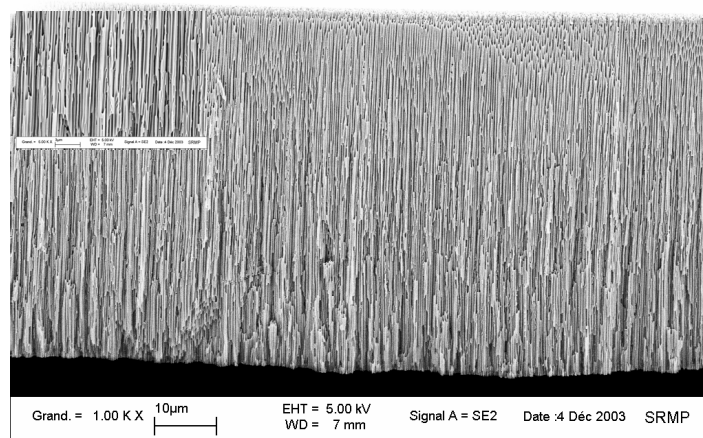


Figure 1.A.10 : Vue transverse d'une couche poreuse d'alumine de fabricant Whatman (diamètre annoncé 1000 Å). La couche poreuse fait 55 μm d'épaisseur et montre un parallélisme de tous les pores orientés perpendiculairement à la surface de la membrane (Collaboration G. Pepy, LLB, Saclay).

Les clichés de surface des couches poreuses sont montrés sur la figure 1.A.11. Les vues de dessus montrent les pores en noir séparés par des parois d'oxyde d'aluminium dont

l'épaisseur semble être inhomogène. Des zones plus ou moins importantes d'alumine peuvent être identifiées. Par ailleurs la surface montre une forte polydispersité en taille du diamètre des pores.

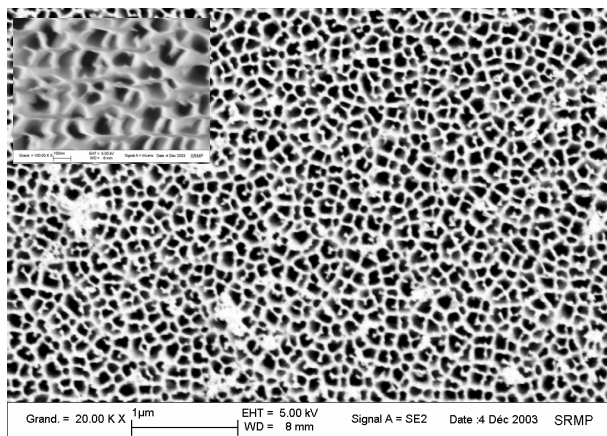


Figure 1.A.11 : Vue de plan de couche poreuse formée d'alumine poreuse. Les pores en noir sont de section cylindrique et séparés par des parois d'alumine (blanc) (Collaboration G. Pepy, LLB, Saclay).

Bowen *et al.* [57] ont sondé par microscopie à force atomique en mode non contact une distribution en tailles de pores pour les membranes synthétisées par l'entreprise Whatman. En mode non contact, la pointe de dimension atomique sonde la surface des membranes par interactions Van der Waals attractives et dresse une cartographie représentative de l'état de surface de la membrane poreuse. La dispersion en taille du diamètre des pores pour les trois types de membranes commercialisées est représentée sur la figure 1.A.12.

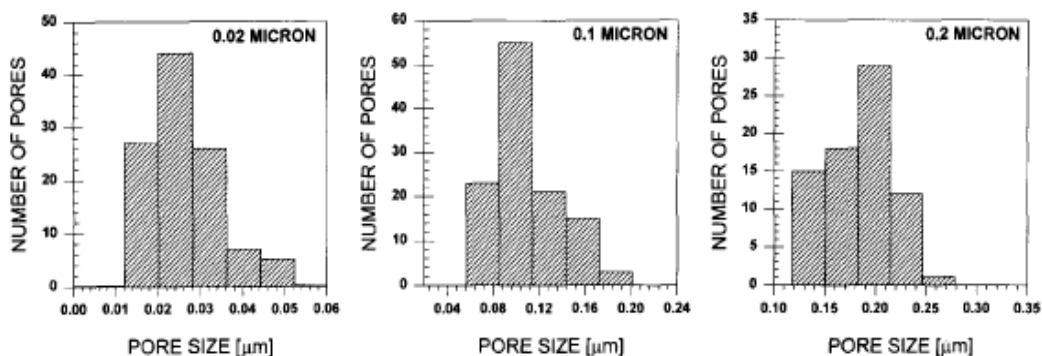


Figure 1.A.12 : Distribution en taille de pores pour les trois types de membranes poreuses proposées par Whatman [57].

Par isothermes d'adsorption, Crawford *et al.* [58] annoncent une porosité pour les anopores de l'ordre de 40%. D'autre part, les diamètres moyens sont de 279 Å avec une dispersion de 82 Å, 1080 Å (dispersion 260 Å) et de 1880 Å (dispersion 350 Å) pour les membranes de 0.02, 0.1, 0.2 µm respectivement. Les membranes poreuses utilisées dans le cadre de cette thèse se limiteront à celles de 0.02 et 0.1 µm.

1.A.3 Formation des membranes à traces

Nous présentons ici un troisième type de matériaux mésoporeux unidirectionnel appelé membranes à traces ou track-etch. Une partie de mon travail de thèse a concerné la synthèse de ces matériaux mésoporeux en collaboration avec Emmanuel Ballanzat (G.A.N.I.L., Caen). Ces matériaux mésoporeux en polymère, de par le bon contrôle de la géométrie des pores, se révèlent adéquats pour étudier des problèmes de microfluidique et dans le cadre de ma thèse, nous avons focalisé notre travail sur la compréhension des effets de confinement dans l'alumine et le silicium poreux. Nous proposons ici d'exposer le principe de réalisation des membranes à traces.

1.A.3.1 Synthèse des membranes

Les membranes à traces sont des matériaux mésoporeux en polymère (polycarbonate). Elles sont conçues par la méthode expérimentale dite du « track-etch » [59, 60] reposant sur deux étapes distinctes :

- le tracking consistant en la création d'une trace latente à travers le film de polymère.
- L'étape du etching correspondant à la révélation chimique de ces traces latentes

Nous proposons de développer plus en détails ces deux mécanismes (figure 1.A.13). Lorsqu'un ion accéléré percute un matériau sans modification de sa trajectoire initiale, il interagit avec celui-ci en cédant une partie de son énergie et crée dans le film de polymère traversé une trace latente [61]. Les expériences d'irradiation ont été effectuées au Grand Accélérateur National des Ions Lourds (G.A.N.I.L.) à Caen en collaboration avec Emmanuel Ballanzat. L'irradiation consiste à projeter un faisceau d'ions lourds (Krypton, Xénon) d'énergies importantes sur un film de polymère, du polycarbonate amorphe dans notre cas. Les traces déposées sont disposées aléatoirement sur le film de polycarbonate et sont d'autre part parallèles entre elles et normales à la surface du film (dans la configuration où le faisceau d'électrons heurte perpendiculairement le film de polymère).

La révélation chimique des traces latentes déposées sur le matériau irradié s'effectue en utilisant une solution de soude fortement concentrée. La vitesse d'attaque de la soude se fera préférentiellement suivant la trace latente et peut-être amplifiée par une irradiation préalable sous des photons UV.

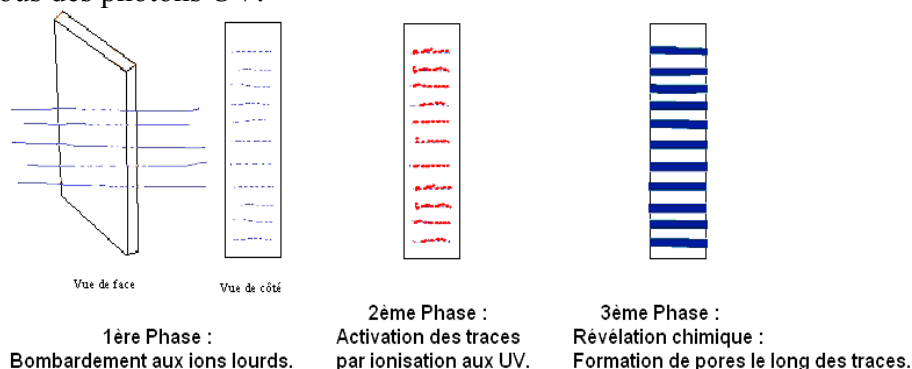


Figure 1.A.13 : Différentes étapes de la formation des membranes de polymère mésoporeuses. Le bombardement d'ions lourds implique des dégâts tout au long de leur trajectoire au sein du polymère impliquant une trace latente. La deuxième phase d'irradiation aux UV amplifie ces traces facilitant l'attaque chimique perpendiculairement à la surface du film de polycarbonate.

1.A.3.2 Caractérisation des membranes

Les paramètres conduisant à la formation de pores tels l'énergie des ions, la température et la concentration de la soude déterminent la porosité des membranes après révélation chimique. Dans notre cas, les matériaux conçus possèdent une porosité de 10-15 %. La figure 1.A.14 représente des clichés de surface de membrane de polycarbonate préalablement métallisée par un dépôt d'or-palladium pour l'observation à la microscopie à balayage.

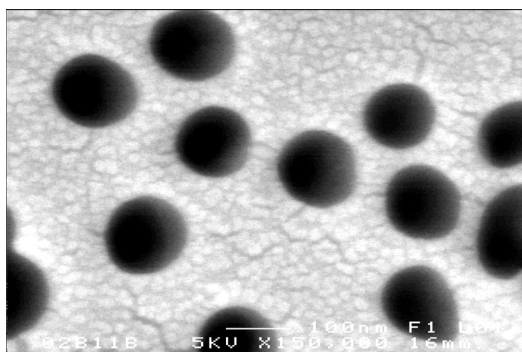


Figure 1.A.14 : Vue de plan d'une membrane mésoporeuse de polycarbonate. Les pores en noir sont de section circulaire et relativement monodisperses (par rapport au niveau du diamètre). Le polymère est recouvert d'une fine pellicule d'or-palladium présentant un aspect craquelé en blanc.

Les pores sont bien définis au niveau de leur diamètre et sont de géométrie cylindrique. La distribution en taille de pores est particulièrement monodisperse, montrant l'homogénéité de l'attaque chimique sur l'ensemble du matériau.

1.A.4 Autres matériaux mésoporeux

Dans les paragraphes précédents, j'ai présenté les trois matériaux mésoporeux sur lesquels j'ai travaillé. Ces matériaux offrent une orientation unidirectionnelle de l'ensemble des nanopores et notre attention s'est portée tout particulièrement sur le silicium poreux. Le silicium de type colonnaire, en plus de présenter un confinement unidirectionnel, possède un fort désordre de surface à l'intérieur des pores.

Cette partie permet de présenter d'autres matériaux mésoporeux constitués de silice fréquemment employés par la communauté scientifique s'intéressant aux problèmes de confinement. Ces matériaux mésoporeux montrent une organisation des pores relativement différente de celles des matrices précédemment illustrées (où les pores sont fortement unidirectionnels). Les verres de silice (Vycor, aérogels...) sont de nature désordonnée à longue distance et sont spatialement isotropes. Ils ont été largement exploités pour étudier les transitions de phase de fluides relativement simples. Ils ont été aussi utilisés pour introduire des effets de désordre de surface pour étudier les effets du désordre sur une transition continue. Un autre moyen actuellement employé pour introduire un désordre de surface est l'usage d'aérosils. Ce type de matériau non rigide se présente sous la forme d'un réseau de sphères de silice interagissant par liaison hydrogène imprégné dans un cristal liquide. Les silices poreuses mésostructurées présentent par contre des pores très bien définis répartis sur une structure hexagonale 2D comme les MCM-41 mais sous forme de poudre. Pour l'ensemble de ces matériaux mis à part pour les gels d'aérosils orientés, l'information concernant les aspects d'orientation (anisotropie) des phases seront perdus du fait de la moyenne de poudre intrinsèque à la morphologie de ces matrices poreuses.

Les effets d'ancrage des cristaux liquides dépendent de la nature chimique (hydrophobie, encombrement stérique des molécules) des parois constituant la matrice de confinement. Le silicium poreux se passive lentement à l'air et se recouvre d'une fine pellicule d'oxyde de silicium qui a été sauvegardée dans nos travaux. Bien que les interactions entre cristal liquide et la surface dépendent de nombreuses conditions comme l'architecture, la rugosité de la surface et de la pureté du cristal liquide ; la conservation de la couche d'oxyde native sur les parois des pores du silicium poreux permet de comparer les interactions existantes entre la nature chimique de ce matériau poreux et le 8CB, avec les autres matériaux présentés dans ce paragraphe.

1.A.4.1 Aérogels

Les aérogels sont obtenus par polymérisation du Tetra-Ethyl-Ortho-Silicate (TEOS) dans une solution de méthanol. Le produit résultant d'une telle réaction est la condensation de particules de silice de diamètre compris entre 30 et 50 Å qui s'associent en clusters fractals sur des échelles en longueur relativement large [12, 62, 63]. Ces clusters s'agglomèrent pour constituer un gel de silice qui montre un réseau. L'aérogel ainsi constitué présente une structure solide décrit par un réseau de pores de silice interconnectés (figure 1.A.15). La porosité s'étale de 0.70 à 0.95 et dépend principalement de la densité de l'aérogel. La taille des pores (de 100 à 700 Å) se détermine par diffraction de rayons X (RX) aux petits angles [63] [64].

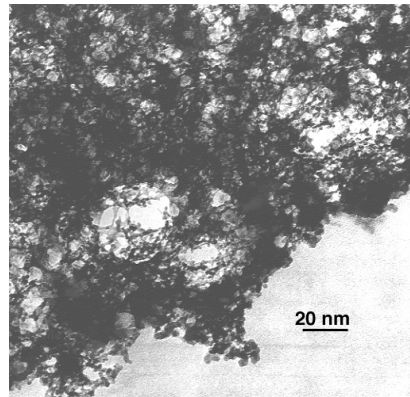


Figure 1.A.15 : Cliché de microscopie d'un échantillon d'aérogel.

1.A.4.2 Verres à Porosité Contrôlée : cas du Vycor

Les verres poreux de silice s'obtiennent par décomposition spinodale d'un verre composé initialement d'un mélange de SiO_2 , B_2O_3 et Na_2O . La trempe du mélange implique une décomposition spinodale des phases constituant le mélange. Pendant ce traitement thermique, un lent processus de diffusion liquide-liquide conduit à la séparation en une phase riche en SiO_2 et une phase riche en B_2O_3 [65]. La phase riche en bore est enlevée par une succession de bains d'acides laissant une phase pure à 96 % de silice dont la structure est un réseau complexe et fortement interconnecté. La taille moyenne des pores correspond à la taille séparant les deux phases avant le refroidissement complet de l'échantillon.

Le Vycor [13] (Corning Vycor brand 7930) présenté sur la figure 1.A.16 (reconstruction numérique de Pellenq *et al.* [66]) est un verre poreux de silice dont la porosité est de 28% et propose des pores d'un diamètre compris entre 40 et 60 Å.

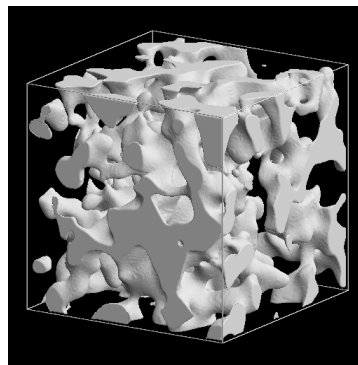


Figure 1.A.16 : Représentation numérique du Vycor d'après Pellenq *et al.* [66]. Le réseau poreux est représenté en gris (28 % de porosité) et la silice est en noir.

1.A.4.3 Les silices poreuses mésostructurées : MCM-41

Les MCM-41 (Mobil Catalyst Material 41) découvertes pour la catalyse et le crackage du pétrole par Kresge *et al.* [67] présentent des pores cylindriques de diamètre identique. Le cliché obtenu par Beck *et al.* [10] montre l'organisation des pores non connectés sur un réseau hexagonal de type nid d'abeille.

Le protocole expérimental pour l'obtention de telles structures ordonnées s'appuie sur une chimie sol-gel similaire à celle des aérogels mais en présence d'agents structurants : des molécules tensioactives, molécules amphiphiles, comprenant une tête polaire et d'une chaîne carbonée hydrophobe, comme agent de structure. Passée une certaine concentration [68], les molécules s'organisent en micelles de façon à minimiser l'énergie de surface entre les queues hydrophobes et l'eau. L'augmentation de la concentration en tensioactifs entraîne une association des micelles suivant une phase hexagonale. La polymérisation de précurseurs de silice (de type TEOS) permet l'obtention d'un matériau composite formé de structures organiques (micelles) imbriquées dans la matière minérale. La calcination du matériau laisse une oxyde céramique (dépourvu d'espèces organiques) dont la structure correspond à l'organisation initiale des micelles.

La diffraction des Rayons X ou la diffusion de neutrons aux petits angles permettent de vérifier la disposition des pores sur un réseau hexagonal et d'en déterminer d'autre part la maille du réseau [68]. L'épaisseur de la paroi des pores déterminée par microscopie est de l'ordre du nanomètre (figure 1.A.17). La taille des pores est modulable et ajustable suivant la longueur des chaînes des tensioactifs constituant les micelles et peut s'étaler de 20 à 50 Å. Elle peut-être étendue jusqu'à 150 Å avec les SBA-15 qui utilisent un procédé similaire où l'agent structurant est un polymère tribloc.

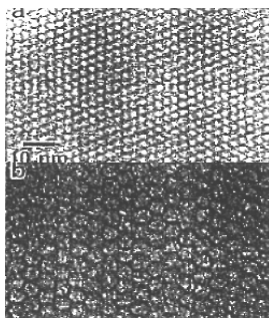


Figure 1.A.17 : Cliché de microscopie d'un échantillon MCM-41 d'après Beck *et al.* [10].

1.A.4.4 Aérosils

Les aérosils se présentent comme une association de particules de silice (sphère de diamètre modulable de 70 Å) constituant un gel fractal dont l'échelle de taille s'étale du diamètre de l'unité de base à la taille macroscopique limite de l'échantillon [69]. Contrairement aux autres matériaux préalablement présentés, la porosité de la matrice n'est pas constituée de façon rigide dans le matériau. Le réseau formé par liaisons hydrogènes dû à la nature hydrophile de la surface des particules de silice (présence de fonctions silanols) possède la capacité de se réorganiser sur des échelles de temps relativement rapide (figure 1.A.18).

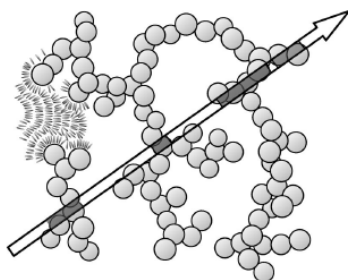


Figure 1.A.18 : Représentation d'un gel d'aérosils isotrope dans un cristal liquide. La longueur de vide dépend de la proportion de particules dispersées. D'après Iannacchione *et al.* [69].

D'autre part, l'introduction des particules de silice dans un liquide anisotrope comme des cristaux liquides permet d'induire au cours de la gélification une structure relativement anisotrope [70, 71] telle représentée sur la figure 1.A.19 :

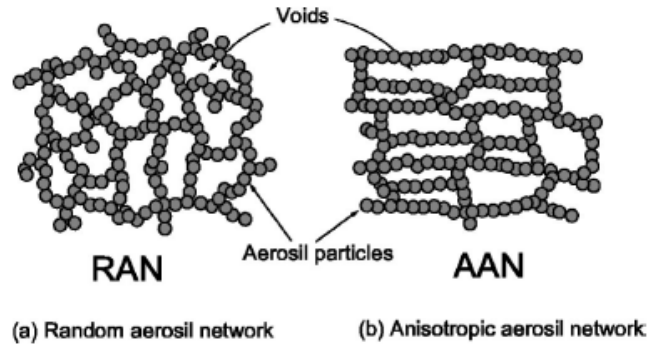


Figure 1.A.19 : Représentations de gels d'aérosils isotrope et anisotrope. L'obtention d'un gel d'aérosils anisotrope s'effectue en orientant dans un premier temps les molécules de cristal liquide sous application d'un champ magnétique. Les sphères de silice sont ensuite dispersées dans le liquide pour constituer le réseau anisotrope du gel d'aérosils. D'après Jin *et al.* [70].

La quantité de vide du matériau composite dépend de la proportion de sphères introduites dans le liquide et permet d'autre d'ajuster le désordre de surface [69]. Les gels d'aérosils sont en effet largement utilisés, du fait de leurs propriétés mécaniques et leur flexibilité, par la communauté scientifique [35, 69] travaillant sur la compréhension des effets du désordre aléatoire gelé sur les systèmes élastiquement mou comme les cristaux liquides (paramètres d'ordre, transition continue). Ces matériaux proposent une structure sensiblement similaire à celle des aérogels et permettent de travailler sous des faibles désordres de surface suivant la proportion de particules dispersées dans le liquide étudié [69].

1.B Cristaux Liquides

L'étude des cristaux liquides remonte à plus d'un siècle avec l'observation de composés biologiques qui présentaient plusieurs points de fusion apparents. Ce fut O. Lehmann [72], concepteur du premier microscope polarisant à platine chauffante, qui utilisa le terme cristal liquide pour définir ces nouveaux états de la matière. En 1922, G. Friedel [73] s'investit dans une classification rigoureuse des cristaux liquides et proposa une nomenclature des phases cristal liquide usuelles : états nématiques (du Grec : $\sigma\mu\eta\gamma\alpha$ signifiant littéralement fils) et les états smectique ($\sigma\eta\mu\alpha$: savon). Dans les années 1960, l'apparition de cristaux liquides de synthèse d'intérêt théorique suscité par leurs propriétés critiques [74], structurales et optiques a conduit à un essor important de la discipline et a permis la conception de nombreuses applications technologiques (afficheurs PDLC, LCD...) [75, 76].

1.B.1 Propriétés des Cristaux Liquides

1.B.1.1 Des phases liquides relativement ordonnées

La physique de la matière condensée enseigne les états de la matière suivant trois états distincts : solide, liquide et gazeux. Il existe, cependant, un certain nombre de substances organiques qui présentent des états de la matière de propriétés intermédiaires entre le cristal et le liquide. Ces états, baptisés cristaux liquides par Lehmann [72], sont définis aussi par les termes mésomorphes (du grec signifiant intermédiaire) ou mésophases.

Plusieurs milliers de composés organiques proposent des phases mésomorphes. Suivant la géométrie des molécules, le système, initialement à l'état cristallin, peut proposer plusieurs transitions de phase avant de passer à l'état isotrope. Ces transitions s'effectuent soit en modifiant la température (mésomorphisme thermotropique) ou sous l'influence d'un solvant (mésomorphisme lyotropique).

1.B.1.2 Définition de l'ordre dans les états mésomorphes

1.B.1.2.1 Ordre microscopique

Les états mésomorphes sont considérés suivant deux types d'ordre : un ordre de positionnement et un ordre d'orientation [74, 77-79].

1.B.1.2.1.1 Ordre de positionnement

Cet ordre est défini par la fonction de corrélation de densité ou corrélation de particules :

$$G(r-r') = \langle \rho(r)\rho(r') \rangle$$

où $\rho(r)$ est la densité locale (de particule) et $\langle \rangle$ représente la moyenne d'ensemble.

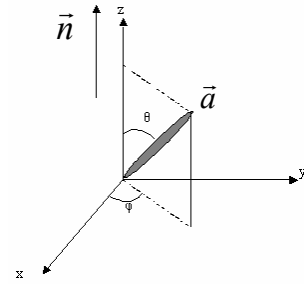
Pour une phase homogène, $\langle \rho(r)\rho(r') \rangle$ ne dépend que de $r-r'$. Pour un liquide isotrope, la fonction de corrélation de densité dépend de $|r-r'|$ et atteint une valeur constante équivalente à $\langle \rho(r)^2 \rangle$ dès que l'on explore un espace supérieur à quelques distances intermoléculaires. La taille du domaine des valeurs de $|r-r'|$ sur lequel $\langle \rho(r)\rho(r') \rangle - \langle \rho(r)^2 \rangle \neq 0$ définit la longueur de corrélation des domaines ξ . Dans un liquide isotrope, ξ est la même pour toutes les directions, ce qui n'est pas le cas pour les phases mésomorphes, notamment les phases smectiques.

1.B.1.2.1.2 Ordre d'orientation

Les molécules organiques présentant des états mésomorphes sont souvent sous forme de bâtonnet. Pour de telles molécules, la direction d'orientation d'une molécule a est celle de l'axe du bâtonnet qui la schématise. Si celles-ci ont un axe d'orientation préférentiel \vec{n} , la fonction de distribution d'orientation peut être définie par $f(\theta, \varphi)$ où θ et φ sont les angles d'Euler dans le référentiel (X,Y,Z) où l'axe Z est parallèle à n .

L'axe a d'une molécule est défini par :

$$a_x = \sin\theta \cdot \cos\varphi, \quad a_y = \sin\theta \cdot \sin\varphi, \quad \text{et} \quad a_z = \cos\theta$$



$f(\theta, \varphi)$ représente la probabilité de trouver des molécules avec une orientation dans un angle solide élémentaire $d\Omega = \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$ au voisinage de la direction (θ, φ) .

Le paramètre d'orientation $\langle s \rangle$ des molécules est défini par l'expression suivante :

$$\langle s \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$

où $\langle \rangle$ représente la moyenne d'ensemble sur toutes les molécules et θ l'angle de direction de l'axe principal de la molécule considérée par rapport à n , axe d'orientation des molécules environnantes :

$$\text{D'où } \langle s \rangle = \frac{1}{2} \int (3 \cos^2 \theta - 1) f(\theta) d\theta$$

Pour un système où toutes les molécules sont orientées suivant n (alignement parfait) $\langle s \rangle = 1$ et dans le cas contraire où il n'existe aucune orientation préférentielle envisagée $\langle s \rangle = 0$ (cas isotrope).

1.B.1.2.2 Ordre macroscopique

Dans la majorité des cas, les paramètres d'ordres microscopiques définis précédemment permettent une description réaliste des phases mésomorphes. Cependant, d'autres moyens peuvent être utilisés pour spécifier le degré d'ordre des cristaux liquides. La mesure des propriétés du tenseur macroscopique montre une différence significative entre le liquide isotrope et la phase cristal liquide. Le paramètre d'ordre macroscopique peut être

identifié par la susceptibilité diamagnétique, l'indice de réfraction (ou la permittivité diélectrique).

Nous présentons ici le cas de la susceptibilité diamagnétique pour déterminer le paramètre d'ordre macroscopique. La relation entre le moment magnétique M (diamagnétisme moléculaire) et le champ magnétique H s'écrit sous la forme suivante :

$$M_\alpha = \chi H_\beta$$

où χ est le tenseur de la susceptibilité. Quand le champ H est statique, le tenseur χ est symétrique, ce qui implique que $\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\beta\alpha}$ avec $\alpha, \beta = X, Y, Z$. Pour une phase isotrope :

$$\chi_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \chi_{iso}$$

Pour la phase nématique où l'axe z est parallèle au directeur des molécules, χ s'écrit suivant la matrice :

$$\chi_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} \chi_\perp & & \\ & \chi_\perp & \\ & & \chi_\parallel \end{vmatrix}$$

où χ_\perp et χ_\parallel sont les susceptibilités perpendiculaire et parallèle à l'axe de symétrie respectivement. En comparant les équations précédentes, il peut être déduit que la part anisotrope de la susceptibilité diamagnétique joue le rôle d'un paramètre d'ordre :

$$\Delta\chi = \chi - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \chi_{iso}$$

d'où l'écriture du tenseur du paramètre d'ordre Q défini comme :

$$Q = \frac{\Delta\chi}{\Delta\chi_{\max}}$$

où $\Delta\chi_{\max}$ est l'anisotropie maximale qui pourrait être observée pour une mésophase ordonnée.

1.B.2 Classement des phases mésomorphes

La symétrie des phases mésomorphes obtenues dépend évidemment du motif moléculaire et peut être classée en terme de degré de liberté orientationnel et translationnel. Il est différencié des phases dont les molécules ont des formes allongées (bâtonnets) et celles ayant des molécules discotiques (molécules sous forme de disque).

1.B.2.1 Molécules allongées et rigides

1.B.2.1.1 Phase nématique

La phase nématique est la phase cristal liquide la plus simple. Dans un domaine, cette phase présente une orientation préférentielle des molécules suivant une direction : la direction \vec{n} comme il est schématisé sur la figure 1.B.1.

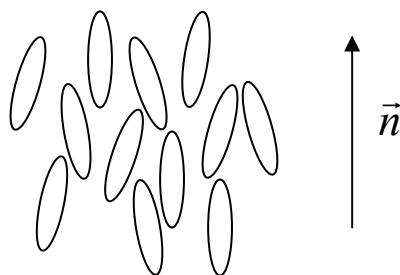


Figure 1.B.1 : Phase nématique : Dans un domaine, les molécules sont orientées suivant une direction privilégiée \vec{n} mais l'ordre de positionnement des molécules est similaire à celui existant dans un liquide normal.

L'alignement des molécules dans la phase nématique peut-être identifié dans toutes les propriétés tensorielles macroscopiques : indice, perméabilité, susceptibilité magnétique. Les propriétés optiques de la phase nématique sont celles d'un milieu uniaxe, l'axe optique étant suivant \vec{n} . Le degré d'orientation des molécules suivant le vecteur directeur \vec{n} est déterminé par le paramètre d'ordre $\langle s \rangle$ préalablement défini dans la section précédente. La symétrie de la phase nématique est de type translationnelle T_3 et ne présente par contre pas d'ordre de position.

1.B.2.1.2 Phase smectique

La phase cristal liquide de type smectique présente une structure en couches dont l'épaisseur peut être mesurée par des techniques de diffraction (RX et neutrons). Les molécules dans la phase smectique montrent des corrélations au niveau de leur position en plus de l'ordre orientationnel. Les attractions entre couches sont relativement faibles comparées à celles des forces latérales existantes entre les molécules, ce qui permet un glissement entre les couches et rend le système plus visqueux que la phase nématique.

Les phases smectiques sont caractérisées par la périodicité de la densité des molécules suivant une direction. La phase smectique la plus simple est la smectique A et possède une symétrie $T_2 \otimes D_{\infty h}$ comme représenté sur la figure 1.B.2 suivante.

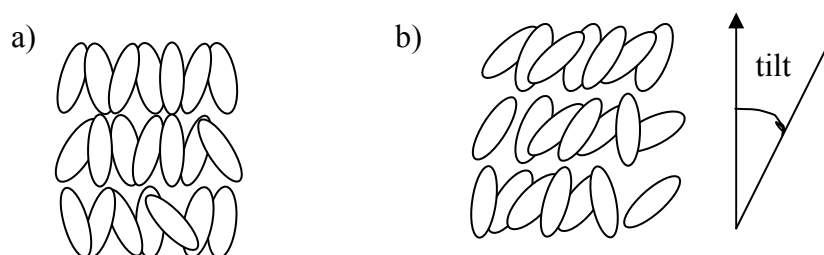


Figure 1.B.2 : Arrangement des molécules dans plusieurs phases smectiques : a) phase SmA et b) phase SmC.

Dans cette phase, l'axe moyen des molécules est normal aux couches mais l'organisation des molécules à l'intérieur des couches ressemble plus à celle que propose un liquide octroyant une liberté de translation et de rotation autour de leur axe long. La structure de la phase SmA peut être définie comme un fluide ordonné sur lequel est imposé une modulation périodique de densité unidimensionnelle.

La flexibilité des couches révèle des distorsions qui donnent des textures coniques caractéristiques observées sous microscope à polariseurs tournants.

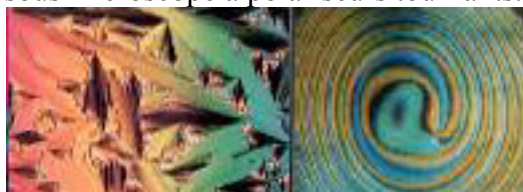


Figure 1.B.3 : Exemples de textures de phases smectiques obtenues sous microscope à polariseur tournant.

En abaissant la température, la phase SmA peut transiter dans une phase de plus basse symétrie comme la phase SmC (figure 1.B.2) où les molécules sont orientées d'un angle de tilt par rapport à la normale des couches.

1.B.2.2 Molécules discotiques

Des phases mésomorphes de forme colonnaire peuvent être obtenues à partir de molécules discotiques (molécules plates en forme de disque). Les différentes colonnes sont agencées sur des rangées régulières 2D permettant une périodicité translationnelle suivant ces deux dimensions. Un large nombre de ces structures colonnaires ont pu être identifiées et ont été analysées en terme de groupes spatiaux cristallographiques 2D.

1.B.3 Cristal liquide 8CB

La série des cyanobiphényles a été synthétisée par Gray *et al.* en 1973 [80]. La famille des cyanobiphényle s'appuie sur la même architecture moléculaire : deux cycles aromatiques encadrés par une fonction cyano et par une chaîne aliphatique comme représenté sur figure 1.B.4.

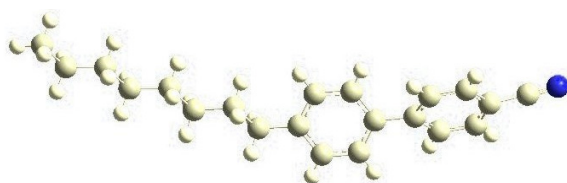


Figure 1.B.4 : Molécule du 8CB comprenant une chaîne aliphatique de 8 carbones, deux cycles aromatiques et un groupe CN.

La capacité des nCB à former des phases mésomorphes dépend de la longueur de la chaîne aliphatique. L'existence de phases mésomorphes est observée pour des chaînes aliphatiques constituées d'au moins 5 carbones ($n=5$). Pour n compris entre 5 et 7, la phase mésomorphe constituée est la phase nématique. Pour n égal à 8, 9 et 11, deux mésophases sont formées : la phase nématique et la phase smectique. Le 10CB et 12CB forment, quant à eux, seulement la phase smectique A.

Le 8CB a une masse molaire de $291,44 \text{ g.mol}^{-1}$ et une densité de $0,87 \text{ g.cm}^{-3}$. La longueur de la chaîne composée de 8 atomes de carbone fait $10,3 \text{ \AA}$ et est plus importante que la partie rigide de la molécule (fonction cyano avec deux cycles aromatiques dont la longueur est proche de $9,7 \text{ \AA}$). La longueur de la molécule est donc voisine de 20 \AA .

Le diagramme de phase du 8CB (chapitre 3) déterminé par des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) montre que le système passe suivant la température d'une phase cristalline K à la phase smectique A ($T_{KA}=294$ K) qui transite vers la phase nématique ($T_{NA}=306.7$ K) pour obtenir par la suite à $T_{NI}=313$ K la phase isotrope (liquide).

L'épaisseur des couches smectiques correspond à 1,5 fois la longueur des molécules étirées. Ce résultat est différent du modèle classique (SmA_1) des couches smectiques où l'épaisseur de celles-ci correspond à la longueur des molécules cristal liquide.

De nombreux modèles ont été proposés pour rendre compte de l'organisation des molécules du 8CB dans les couches smectiques. Leadbetter *et al.* [81, 82], de même que d'autres groupes ont mesuré par diffraction RX un paramètre de maille compris entre 1,4 et 1,7 fois la taille des molécules [81-83]. Leadbetter *et al.* propose une organisation des molécules en paires avec un recouvrement des cycles aromatiques. Guillon *et al.* [84] ont émis une conjoncture concernant l'assemblage des molécules de 8CB en phase smectique. Leur représentation des couches smectiques convient à un mélange de molécules simples et de paires de molécules associées anti-parallèlement par leurs groupes CN sans recouvrement des cycles aromatiques.

La structure des phases cristallines de la famille des cyanobiphenyl a été étudiée pour la première fois par Hori *et al.* [85, 86]. L'empilement des molécules est plus dense que pour les phases mésomorphes. L'obtention de phases cristallines est liée à la longueur de la chaîne aliphatique. Plus celle-ci est importante et moins l'empilement des phases cristallines est compact et plus il est difficile d'obtenir des cristaux.

La structure de la phase cristalline K du 8CB a été sujet à débat [85-88]. La plus récente étude sur ce cristal liquide révèle que la phase K est de symétrie monoclinique avec comme groupe d'espace $P2_{1/n}$ [88]. Les paramètres de maille sont $a=14,939$ Å, $b=19,740$ Å, $c=19,740$ Å et $\beta=102,345^\circ$ et donnent un volume pour la maille de $1750,9$ Å³.

Nous devons d'autre part mentionner que les mésogènes sont sujets au polymorphisme cristallin. Ogorodnick [89] a identifié par diffusion Raman la formation de plusieurs phases solides différentes. L'attribution de ces phases métastables résulterait de l'organisation des molécules dans la phase smectique A. Jaffrain *et al.* [90], en reprenant le modèle de Guillon et Skoulion [84] sur la structure de la phase smectique A du 8CB, ont suggéré que le mélange de molécules simples et de molécules appariées doit se traduire par l'existence de phases cristallines métastables.

1.B.4 Aspects phénoménologiques des transitions de phase

1.B.4.1 Transition N-I

1.B.4.1.1 Description de la transition

La phase mésomorphe nématique est un liquide anisotrope où les molécules glissent entre elles parallèlement. Les observations expérimentales par le biais de diverses techniques [91, 92] montrent que le paramètre d'ordre orientationnel décroît de façon monotone dans le domaine mésomorphe et chute à 0 à la transition. La transition N-I est de premier ordre bien que thermodynamiquement, son comportement montre qu'elle implique une faible enthalpie de transition. Cette transition implique en effet la perte d'un seul degré orientationnel. De

larges effets pré-transitionnels peuvent être identifiés par le suivi de certaines propriétés thermodynamiques comme la chaleur spécifique ou encore la compressibilité isotherme [91-94]. Les changements d'entropie et de volume associés à cette transition correspondent à un faible pourcentage des valeurs obtenues possibles pour la transition K-N ou K-SmA.

1.B.4.1.2 Theorie de Landau-De Gennes

Une modélisation générale de la transition N-I a été proposée par De Gennes qui généralise la méthode proposée par Landau pour prédire l'évolution d'un paramètre d'ordre au voisinage de la température de transition de phase [74]. Dans le cas de transition N-I, le paramètre d'ordre est celui relatif au degré d'alignement des molécules : le paramètre d'ordre orientationnel $\langle s \rangle$ préalablement explicité.

Cette théorie s'appuie sur un développement de l'énergie libre du système en série de Taylor en fonction du paramètre d'ordre $\langle s \rangle$ au voisinage de $\langle s \rangle = 0$. Ce développement s'écrit sous la forme suivante :

$$F = F_0 + K(T)\langle s \rangle + \frac{1}{2} A(T)\langle s \rangle^2 + \frac{1}{3} B(T)\langle s \rangle^3 + \frac{1}{4} C(T)\langle s \rangle^4 + O(T)\langle s \rangle^5$$

où les coefficients varient lentement suivant la température. Le cas où $\langle s \rangle$ est positif correspond à un alignement préférentiel des molécules suivant un axe tandis que pour $\langle s \rangle$ négatif, les molécules sont perpendiculaires à ce même axe.

Les états d'équilibres du système doivent satisfaire aux équations suivantes :

$$\frac{\partial F}{\partial \langle s \rangle} = 0 \text{ et } \frac{\partial^2 F}{\partial \langle s \rangle^2} > 0$$

Les solutions $\langle s \rangle$ vérifiant ces conditions permettent de calculer les valeurs des températures de transition attendues et de déterminer les domaines en température relatifs aux limites de stabilité des phases nématique et isotrope.

1.B.4.2 Transition SmA-N

1.B.4.2.1 Description de la transition

Malgré l'intense activité de recherche menée depuis ces trois dernières décennies sur l'étude de la transition SmA-N, cette dernière soulève encore des questions non résolues. Cette transition implique un réarrangement des centres des molécules. Les centres des molécules sont désordonnés dans la phase nématique et ordonnés pour l'état smectique. L'ordre smectique est caractérisé par un arrangement planaire des centres des molécules séparés de façon équidistante. Dans ces couches, les molécules sont libres de bouger aléatoirement avec toutefois la seule restriction que le directeur des molécules reste perpendiculaire aux couches. De ce fait, la transition SmA-N implique un changement du comportement de la densité qui passe d'un cas périodique à un état homogène.

De nombreuses études par calorimétrie à haute résolution ou par diffraction de rayons X ont été consacrées à cerner la transition SmA-N [95-100]. Le rapport de McMillan : $R = T_{NA}/T_{NI}$, bien que non universel, permet suivant sa valeur d'appréhender la nature de l'ordre de la transition SmA-N [100]. Pour un rapport proche de 1, la nature de la transition est du premier ordre où dans ce cas de larges fluctuations du paramètre d'ordre orientationnel sont observées. Les autres systèmes cristaux liquides ayant des rapports écartés de 1, la

transition apparaît, dans ce cas, de second ordre. Le 8CB présente un rapport de $R=0.978$ et a été reconnu pour présenter une transition du second ordre. Les dernières expériences réalisées par calorimétrie modulée confirment la nature second ordre de cette transition [101].

Une intense partie des mesures par calorimétrie avait pour but de mesurer les exposants critiques relatifs à la dépendance asymptotique de la chaleur spécifique avec la température et des longueurs de corrélations parallèles et perpendiculaires aux domaines smectiques. La diffraction de rayons X permet aussi d'accéder à ces exposants et de déterminer les longueurs de corrélation. Le facteur de structure obtenu prenant en compte les fluctuations thermiques des domaines smectiques doit être ajusté en utilisant la forme suivante [97-99] :

$$S(Q) = \frac{\sigma_1}{1 + \xi_{\parallel}^2 Q_{\parallel}^2 + \xi_{\perp}^2 Q_{\perp}^2 (1 + c \xi_{\perp}^2 Q_{\perp}^2)}$$

où c est une constante et les dépendances de σ_1 , ξ_{\parallel} , et ξ_{\perp} en fonction de la température peuvent être ajustées par des lois en puissance pour remonter à la valeur des différents exposants critiques.

1.B.4.2.2 Aspects théoriques de la transition SmA-N

La théorie de la transition SmA-N doit rendre compte la fusion suivant une seule dimension. Dans cette partie, nous présentons l'aspect phénoménologique développé par De Gennes pour décrire cette transition.

Le paramètre d'ordre $\psi(r)$ décrivant la modulation de densité $\rho(r)$ correspondant à l'apparition de couches lors de la transition peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\psi(r) = |\psi(r)| \exp(iQ_0 u(r))$$

où $|\psi(r)|$ correspond à la force de la modulation de densité, et $u(r)$ le déplacement relatif des couches smectiques à un ordre cristallin dont la périodicité est de $d = \frac{2\pi}{Q_0}$. La densité $\rho(r)$ est

reliée à la partie réelle de l'expression du paramètre d'ordre smectique et s'écrit :

$$\rho(r) = \text{Re}[\rho_0 + |\psi(r)| \exp(iQ_0 u(r))]$$

Nous avons vu que la transition SmA-N est continue (deuxième ordre) et au voisinage de la transition, l'énergie libre fortement dépendante de la première harmonique peut être développée en puissance de $\rho(r)$:

$$F_s(\rho_1) = \frac{1}{2} r \rho_1^2 + \frac{1}{4} u_0 \rho_1^4 + \frac{1}{6} u_1 \rho_1^6 + O(\rho_1^8)$$

La transition se produit à la température $T_{NA}=T_0$ avec dans la phase smectique un écart de la densité moyenne :

$$\langle \rho_1 \rangle = \sqrt{\frac{\alpha(T_0 - T)}{u_0}}$$

D'autre part, il est nécessaire de prendre en compte le couplage existant entre l'ordre smectique défini par ρ_1 et le paramètre d'ordre nématique $\langle s \rangle$ par un terme $F_1(\rho_1, \delta s)$ dans l'écriture de l'énergie libre.

$$F_1(\rho_1, \delta s) = -C \rho_1^2 \delta s$$

où $\delta s = \langle s \rangle - \langle s_0 \rangle$, la valeur de $\langle s \rangle$ ne coïncide plus avec la valeur $\langle s_0 \rangle$ attendue en absence d'ordre smectique. Il est aussi à prendre en considération l'évolution de l'énergie libre au voisinage de $\langle s_0 \rangle$ en absence d'ordre smectique.

$$F_N(s) = F_N(\langle s_0 \rangle) + \frac{1}{2\chi(T)} \delta s^2$$

En reprenant les mêmes conditions d'équilibre que pour la transition N-I, les valeurs trouvées permettent de calculer la température de transition et les domaines de stabilité des différentes phases.

1.C Conditions de confinement

1.C.1 Protocole de remplissage du 8CB dans les matrices poreuses

Le confinement du 8CB dans les matériaux poreux s'effectue en utilisant le dispositif expérimental suivant. Il comprend une plaque chauffante permettant de porter le cristal liquide dans sa phase liquide afin d'amplifier la diffusion du liquide dans les matrices mésoporeuses. La plaque isotherme est surmontée d'une cloche en verre, permettant d'effectuer un vide primaire. Une pompe est connectée à cette cloche. Un piège à azote est disposé entre ces deux appareils pour éviter la diffusion de vapeurs dans la pompe.

Le protocole expérimental pour l'imprégnation du 8CB dans les matrices poreuses se résume à recouvrir les membranes poreuses du cristal liquide en phase liquide, en chauffant à 328 K, température supérieure à la transition N-I. Ensuite, un vide primaire est effectué pour amplifier la diffusion des molécules de 8CB dans les nanopores. Sous cette enceinte hermétique, le vide est maintenu pendant 24 heures. L'excès de cristal liquide est enlevé en essuyant entre deux papiers absorbants les échantillons.

1.C.2 Contrôle du matériau hybride

1.C.2.1 Contrôle par spectroscopie micro Raman

La spectroscopie Raman en plan confocal, décrit en détail dans le chapitre 2, permet une bonne description de l'imprégnation des molécules de 8CB dans les matériaux poreux. La résolution spatiale qui dépend du trou confocal et du système optique du spectromètre est calibrée sur un substrat de silicium. En déplaçant la zone de focalisation en z sur le silicium et en mesurant l'intensité Raman diffusée correspondante, il est possible de déterminer la résolution spatiale de l'appareil qui est de l'ordre de 1 μm . Cette résolution est largement suffisante pour décrire l'évolution de l'intensité des spectres du 8CB confiné dans les membranes poreuses sondées où l'épaisseur s'étale entre 4 et 55 μm . La figure 1.C.1 montre un cliché de microscopie d'une vue de profil d'une couche poreuse de silice. L'épaisseur de cette couche est estimée par microscopie à balayage électronique à un peu moins de 10 μm .

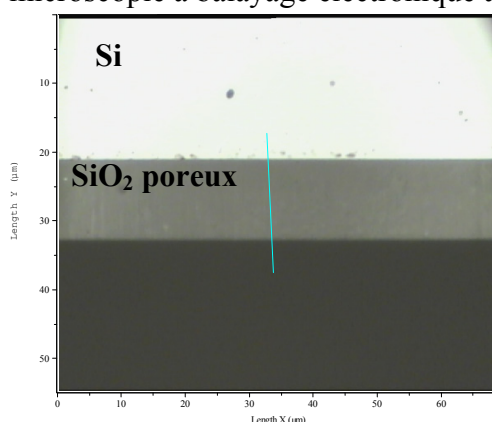


Figure 1.C.1 : Vue sous le microscope du spectromètre Raman en utilisant un objectif x 100. Le trait surmontant la couche poreuse sur cette figure représente les différentes zones testées micromètre par micromètre. La zone la plus lumineuse sous le microscope correspond au substrat de silicium.

Le spectre du 8CB par diffusion Raman donne deux raies intenses à 1610 cm^{-1} , relatives aux liaisons C=C des cycles aromatiques et dans les environs de 2230 cm^{-1} , correspondant à la vibration de la liaison C≡N. Les expériences ont été effectuées au laboratoire et en utilisant un spectromètre commun de la plate forme imagerie sur Rennes. L'acquisition des spectres s'est effectuée pour différents points décrivant le trait de la figure 1.C.1 (configuration xy du microscope). Afin d'éviter des artefacts liés au clivage de la couche poreuse, les zones sondées correspondent à un plan situé $10\text{ }\mu\text{m}$ au dessous de la focalisation de la surface. Les résultats des spectres pour les différents points sondés dans la couche poreuse de silice sont reportés sur la figure 1.C.2.

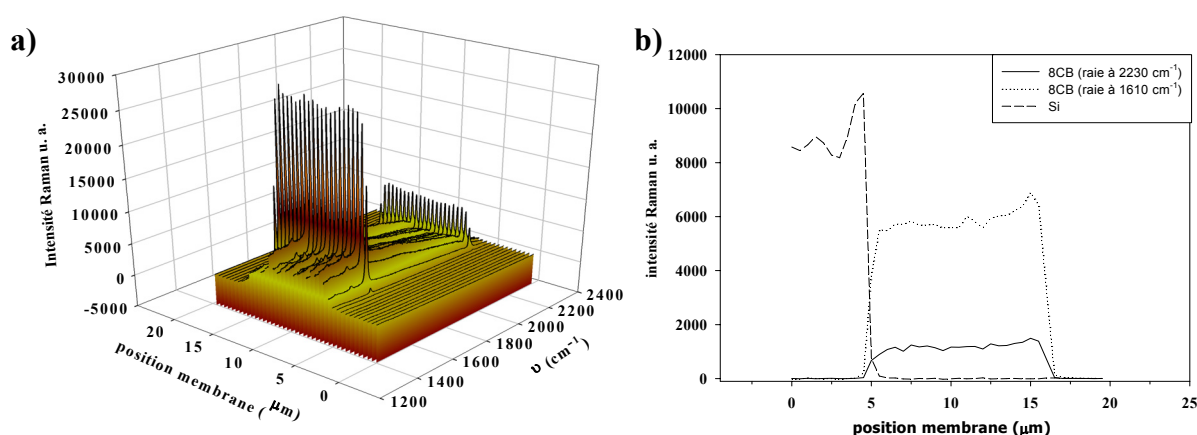


Figure 1.C.2 : a) Evolution des spectres pour différentes positions de focalisation. Les valeurs de position de la membrane correspondent à celles du trait de la figure 1.C.1. b) Intensité des deux raies de vibration du 8CB et du silicium suivant la position dans la couche. En trait continu est représentée l'intensité de la raie du 8CB à 1610 cm^{-1} , en trait pointillé la raie de vibration de la liaison C≡N à 2230 cm^{-1} et en ligne pointillée l'intensité de la bande de vibration relative aux liaisons Si.

La figure 1.C.2 b) offre une représentation synthétique de l'évolution des intensités des raies de vibrations caractéristiques du 8CB suivant la position des points testés. Les intensités du 8CB restent constantes dans la couche poreuse. Le croisement des intensités des raies du 8CB, dont leurs valeurs correspondent à la moitié de l'intensité maximale obtenue à l'intérieur de la silice, avec celle du silicium définit l'interface entre la couche poreuse et le silicium. Passé cette interface, l'intensité du silicium reste constante tandis que celles du 8CB sont nulles. En confrontant l'image de la couche poreuse avec ce résultat, nous pouvons conclure sur la bonne imprégnation du cristal liquide dans l'ensemble de la couche poreuse.

Le contrôle de l'état du remplissage du 8CB dans l'alumine poreuse a aussi été mené en utilisant la même technique. L'épaisseur des anopores est de l'ordre de $55\text{ }\mu\text{m}$ telle représentée sur la vue transverse 1.A.12 de la membrane. Les résultats correspondant à l'évolution des spectres du 8CB pour différentes positions dans la membrane sont représentés sur la figure 1.C.3.

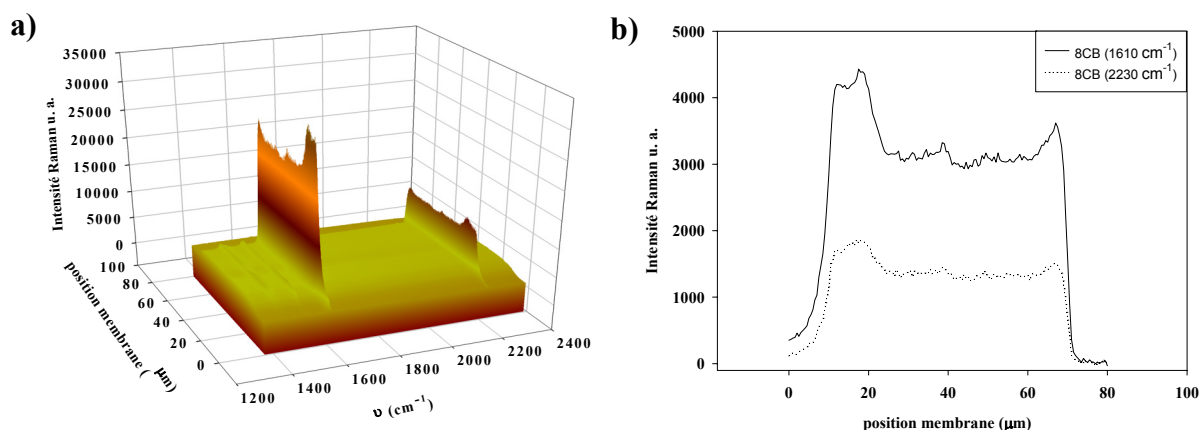


Figure 1.C.3 : a) Evolution des spectres pour différentes positions de focalisation dans la membrane d'alumine poreuse. b) Intensité des deux raies de vibration du 8CB suivant la position dans la membrane. En ligne continue est représentée l'intensité de la raie du 8CB à 1610 cm^{-1} et en ligne pointillée la raie de vibration de la liaison C \equiv N à 2230 cm^{-1} .

Le profil de l'intensité des raies du 8CB suivant la position dans la membrane montre que le 8CB est rempli de manière homogène dans l'ensemble de l'épaisseur. Notons, toutefois, les fortes intensités des bandes de vibrations pour le domaine compris entre 5 et 20 μm , de même que pour le verso de la membrane qui semble indiquer la présence d'un léger excès de 8CB sur les surfaces externes de la membrane. Ce résultat, confronté avec les clichés de microscopie 1.A.12, rend bien compte de la bonne imprégnation du 8CB dans l'ensemble de la membrane qui est faiblement supérieure à 55 μm .

1.C.2.2 Contrôle par ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique permet d'effectuer des mesures sur un domaine de longueur d'onde s'étalant de l'UV au proche infrarouge. Cette technique fait l'objet d'un paragraphe dans le chapitre suivant. L'ellipsométrie spectroscopique offre l'opportunité d'étudier des structures complexes comme des multicouches ou encore la rugosité d'interface.

Nous présentons sur la figure 1.C.4 deux spectres obtenus dans la gamme UV-Visible d'une couche de silice poreuse de 4 μm d'épaisseur (figure 1.C.4 a)) et cette même silice poreuse remplie par le 8CB. La modélisation et les informations physiques propres aux échantillons testés sont par la suite exposées dans le chapitre 3 où l'accent sera mis sur l'orientation des nanophases confinées dans les pores unidirectionnels.

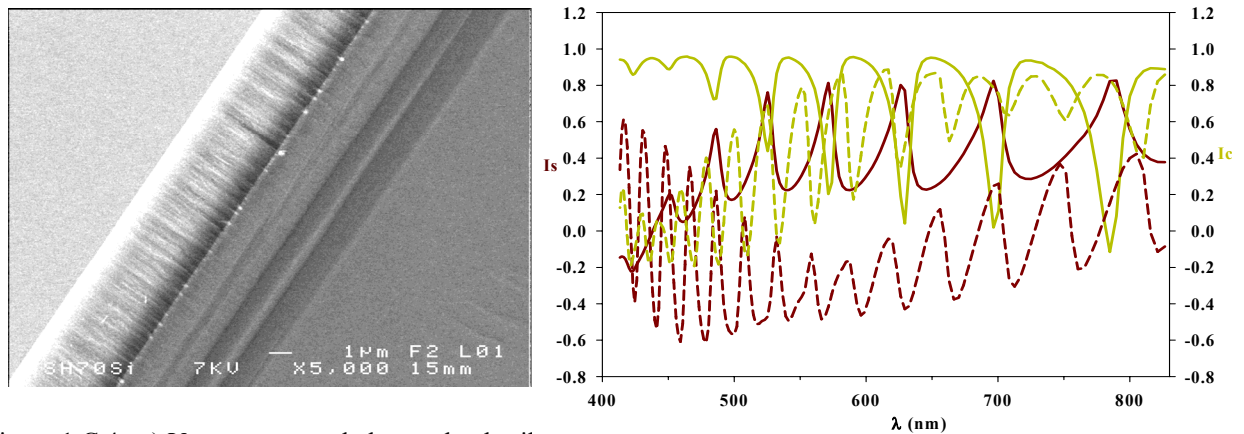


Figure 1.C.4 : a) Vue transverse de la couche de silice poreuse obtenue par microscopie électronique à balayage. L'épaisseur est estimée à 4.2 μm . b) Spectres obtenus de cette même couche poreuse par ellipsométrie en lignes continues. En lignes hachurées est représenté, le spectre de cette même couche poreuse avec à l'intérieur du 8CB.

Les spectres montrés sur la figure 1.C.4 b) représentent I_s et I_c qui sont une combinaison des deux angles Ψ et Δ mesurés lors d'une expérience d'ellipsométrie (chapitre 2). Les oscillations de I_s et I_c correspondent à des interférences et sont caractéristiques de l'épaisseur et de l'indice de la couche poreuse. Les spectres obtenus pour les 2 types d'échantillons montrent distinctement une grande différence sur l'amplitude et la fréquence de des interférences mesurées. Cet effet a pu être modélisé quantitativement et a permis de contrôler et démontrer que le cristal liquide occupe de façon homogène l'ensemble de la porosité de la silice.

Chapitre 2

Chapitre 2

Techniques Expérimentales

Le système étudié sur lequel nous avons concentré la majorité de nos expériences dans cette thèse correspond au système hybride : 8CB confiné dans le silicium poreux qui présente les caractéristiques de pouvoir être étudié par diverses techniques expérimentales complémentaires.

La caractérisation des matériaux poreux s'est faite en utilisant la microscopie électronique à balayage. Les expériences ont été effectuées en collaboration avec le Centre de Microscopie Electronique à Balayage et Micro Analyse (CMEBA) de l'université de Rennes I et nous ont permis d'obtenir des clichés de surface de la silice poreuse et du silicium poreux. Le contrôle de l'imprégnation du 8CB dans les différents matériaux poreux a été validé par spectroscopie optique microRaman et par ellipsométrie spectroscopique. De plus, ces deux dernières techniques nous ont offert la possibilité de remonter à l'anisotropie des nanophases confinées dans les nanocanaux.

La calorimétrie, indispensable pour cerner les transitions de phase des matériaux est exposée par la suite et a permis de mettre en évidence le diagramme de phase du 8CB en volume et du 8CB confiné dans les membranes d'alumine.

De même, le principe de la diffusion de neutrons est expliqué par la suite. Cette technique effectuée dans des réacteurs nucléaires de recherche (Laboratoire Léon Brillouin, à Saclay, et l'Institut Laue Langevin à Grenoble) a permis l'étude du diagramme de phase et la structure du 8CB en volume et confiné.

Enfin, nous terminons par la diffusion quasiélastique de neutrons qui trouve tout son emploi pour cerner les effets de confinement sur la dynamique des molécules confinées dans les différentes matrices choisies. D'autre part, l'excellente résolution en énergie du spectromètre Brillouin au laboratoire nous a donné la possibilité de sonder des processus dynamiques complémentaires.

2.1 Caractérisation des Matériaux poreux et contrôle du remplissage

2.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

2.1.1.1 Principe

Le développement de la microscopie à balayage par électrons a commencé au début des années 50 dans les domaines des sciences physiques et médicales. Comme tout microscope, le principal objectif est d'agrandir un objet et focaliser pour obtenir une image nette. Le principe de MEB consiste à explorer la surface d'un échantillon par lignes successives en utilisant un balayage d'un faisceau d'électrons de dimension relativement fin. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés par un canon à électron, des électrons rétrodiffusés et secondaires (donnant une bonne description de la surface de l'échantillon) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui de l'objet scanné. L'interaction du faisceau électronique avec l'échantillon émet divers types d'électrons (rétrodiffusés, électrons secondaires, Auger) et de rayonnements électromagnétiques (RX) qui sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physicochimiques (méthode EDX).

2.1.1.2 Préparation des échantillons

L'échantillon, placé dans la chambre de microscope, reçoit un flux important d'électrons qui donne lieu à des phénomènes de charges sur la surface. Ces charges sont dissipées si la surface est conductrice au moyen d'un porte objet constitué généralement en cuivre. Pour un échantillon non conducteur, des décharges soudaines de la surface peuvent intervenir induisant des artefacts (déplacements d'image, zébrure d'images). L'observation d'échantillons diélectriques (ou globalement isolants d'un point de vue électrique) s'effectue en déposant une pellicule d'or ou de platine, transparente aux électrons. Dans notre cas, pour le silicium poreux, faiblement conducteur, ainsi que les échantillons oxydés (isolants), aucune métallisation n'a été requise pour observer l'état de surface des couches poreuses.

2.1.1.3 Utilisation du MEB pour notre étude

Le microscope électronique à balayage a montré tout son intérêt pour la caractérisation des échantillons poreux (silicium poreux, silice poreuse, alumine poreuse ou encore les membranes en polymère à traces). La résolution de l'appareil nous a permis de déterminer l'épaisseur et d'apprécier via un traitement d'image préalable la polydispersité du diamètre des pores et d'estimer un diamètre moyen pour chaque couche poreuse.

2.1.2 Diffusion Raman

2.1.2.1 Principe

La diffusion inélastique Raman résulte de l'interaction entre le champ électromagnétique incident et les fluctuations spatiales et temporelles de la constante diélectrique du matériau [102]. En diffusion Raman, les fluctuations sont dues aux vibrations intramoléculaires et aux déplacements relatifs des molécules et atomes constituant le matériau. La diffusion Raman correspond à la diffusion par des modes optiques qui induisent des variations de polarisabilité intra et inter moléculaires. Un tenseur de polarisabilité permet de décrire la diffusion Raman dans un matériau suivant la fréquence de radiation incidente et dépend des coordonnées nucléaires. Ce tenseur est un opérateur réel et symétrique qui s'écrit :

$$\overline{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{XX} & \alpha_{XY} & \alpha_{XZ} \\ \alpha_{YX} & \alpha_{YY} & \alpha_{YZ} \\ \alpha_{ZX} & \alpha_{ZY} & \alpha_{ZZ} \end{pmatrix}$$

D'autre part la polarisation des molécules \vec{P} est définie par :

$$\vec{P} = \overline{\alpha} \vec{E}$$

où \vec{E} représente le rayonnement électromagnétique incident $E = E_0 \cos(\omega_i t - \vec{k}_i \vec{r})$. Les composantes de ce tenseur de polarisabilité peuvent être développées par rapport aux coordonnées normales Q des modes de vibration des molécules et atomes pouvant être assimilés à des oscillateurs (harmonicité élastique).

$$\overline{\alpha}(Q_\lambda) = \overline{\alpha}_0 + \left(\frac{\delta \overline{\alpha}}{\delta Q_\lambda} \right)_{Q_\lambda=0} Q_\lambda + \dots$$

et dans le cas d'un potentiel harmonique, la coordonnée Q_λ s'écrit $Q_\lambda = Q_{\lambda_0} \cos(\Omega t - \vec{Q} \vec{r})$ et en se limitant au premier ordre du développement, la polarisation s'écrit :

$$P(t) = \alpha E + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta \overline{\alpha}}{\delta Q_\lambda} \right)_0 E_0 Q_{\lambda_0} \cos[(\omega_i - \Omega)t - (\vec{k}_i - \vec{Q})\vec{r}] + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta \overline{\alpha}}{\delta Q_\lambda} \right)_0 E_0 Q_{\lambda_0} \cos[(\omega_i + \Omega)t - (\vec{k}_i + \vec{Q})\vec{r}]$$

Le premier terme correspond à la diffusion élastique, le deuxième correspond à la diffusion Stokes Raman à un phonon, le deuxième terme représente la diffusion AntiStokes Raman à un phonon (annihilation d'un phonon) dont l'intensité est moindre que celle de la diffusion Stokes due à la statistique de peuplement de Bose-Einstein.

2.1.2.2 Modes observables en Raman

L'examen des tables de caractères des groupes ponctuels de symétrie permet de prédire si une vibration sera active ou non en Raman pour des molécules simples. La théorie des groupes est utilisée pour dénombrer et classer les vibrations moléculaires dans les différentes représentations irréductibles d'un groupe de symétrie et de prévoir l'activité Raman. Une vibration fondamentale sera active en Raman si elle a les mêmes propriétés de symétrie que l'un des éléments α du tenseur de polarisabilité.

Les activités Raman pouvant être visualisées sont celles pour lesquelles la dérivée de la polarisabilité par rapport à Q est non nulle (c'est-à-dire la variation de la polarisabilité

pendant l'interaction) pour la position d'équilibre $Q=Q_0$ de la molécule.

$$\left(\frac{\delta\alpha}{\delta Q_\lambda} \right)_{q=q_0} \neq 0$$

Autrement dit, tous les modes donnant un ellipsoïde de polarisabilité symétrique par rapport à la position d'équilibre $Q=Q_0$ de la molécule sondée seront inactifs en Raman.

2.1.2.3 Raman polarisé

Nous avons vu que la polarisation représentant le dipôle induit des molécules est définie par l'équation $\vec{P} = \vec{\alpha} \vec{E}$, où $\vec{\alpha}$ est un tenseur défini dans un espace à trois dimensions (X, Y et Z) décrivant la diffusion Raman. Le repère X, Y, Z définit ici la géométrie du spectromètre Raman où l'origine est assimilé à l'échantillon, Y correspondant à l'axe du laser, X à la position des détecteurs. Un analyseur placé avant la lentille de collection du spectromètre Raman donne la possibilité de sélectionner une direction particulière de la lumière.

Supposons une lumière non polarisée dirigée le long de l'axe Y qui est décrite par les vecteurs E_X et E_Z possédant des valeurs non nulles mais E_Y qui dans ce cas est égal à 0. Les polarisations induites P_X , P_Y , et P_Z s'écrivent sous la forme :

$$\begin{pmatrix} P_X \\ P_Y \\ P_Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_X \\ 0 \\ E_Z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{XX} & \alpha_{XY} & \alpha_{XZ} \\ \alpha_{YX} & \alpha_{YY} & \alpha_{YZ} \\ \alpha_{ZX} & \alpha_{ZY} & \alpha_{ZZ} \end{pmatrix}$$

$$P_X = \alpha_{XX} E_X + \alpha_{XZ} E_Z$$

$$P_Y = \alpha_{YX} E_X + \alpha_{YZ} E_Z$$

$$P_Z = \alpha_{ZX} E_X + \alpha_{ZZ} E_Z$$

Ces équations se simplifient considérablement dans le cas où la lumière incidente est polarisée suivant la direction Z. Dans cette configuration, $E_X=0$ et E_Z est non nul et les polarisations sont dans ce cas équivalentes à :

$$P_X = \alpha_{XZ} E_Z$$

$$P_Y = \alpha_{YZ} E_Z$$

$$P_Z = \alpha_{ZZ} E_Z$$

Par contre, un dipôle oscillant ne peut diffuser la lumière le long du même axe que le sien, si bien que seuls P_Y et P_Z peuvent être détectés et analysés (X représente l'axe de détection). L'intensité diffusée est proportionnelle au carré des dipôles induits :

$$I_Y = \alpha_{YZ}^2 E_Z^2$$

$$I_Z = \alpha_{ZZ}^2 E_Z^2$$

Deux spectres différents peuvent être enregistrés correspondant à la mesure de la lumière diffusée avec son dipôle oscillant dans la direction Y ou Z défini par l'analyseur. Un taux de dépolarisation peut-être alors être défini pour chaque raie Raman et correspond au rapport de l'intensité suivant la direction Y sur celle parallèle à Z :

$$R = \frac{I_Y}{I_Z} = \frac{\alpha_{YZ}^2 E_Z^2}{\alpha_{ZZ}^2 E_Z^2}$$

La mesure de ce rapport permet pour des échantillons parfaitement orientés de remonter à un élément du tenseur de polarisabilité. Pour les échantillons partiellement orientés comme les cristaux liquides, il est possible d'obtenir une information sur le paramètre d'ordre

orientationnel des molécules.

2.1.2.4 Dispositif expérimental

Deux types de spectromètres Raman ont été utilisés dans le cadre de notre étude. Le spectromètre Dilor XY au laboratoire GMCM et le spectromètre de type HR800 de marque Jobin-Yvon à la plate forme imagerie sur le campus de Rennes I. Le spectromètre Dilor XY permet de choisir deux types de laser de type Titane-Saphir et d'Argon-Krypton à des longueurs d'ondes excitatrices de 700 et 514 nm respectivement et offre la possibilité de travailler suivant deux types de configurations :

- microRaman via le passage d'un microscope (celle utilisée pour nos expériences)
- et une configuration macroscopique où l'environnement échantillon permet d'effectuer des études en pression ou à très basse température en utilisant un cryostat.

2.1.2.4.1 Parcours optique

Le parcours optique présenté correspond à celui du spectromètre HR800 en configuration microRaman et est relativement similaire au dispositif expérimental du spectromètre Dilor XY.

Le laser standard de cet appareil est de type HeNe de puissance 20 mW et de longueur d'onde excitatrice de 632,817 nm. Le laser est ensuite réfléchi par deux miroirs, annotés M1 et M2 sur la figure 2.1 suivante, pour passer ensuite à travers 2 iris. Un filtre interférentiel passe-bande est utilisé pour éviter toutes réflexions indésirables du laser et les raies du plasma. Le faisceau laser est focalisé par la suite grâce à la lentille L1. Des filtres de densité peuvent être placés avant la lentille L1 de telle façon à réduire la puissance du laser afin d'éviter toute détérioration des échantillons sondés. Après le filtre H1, le faisceau laser est réfléchi par un système nommé LIRS (Laser Injection Rejection System) permettant un changement d'angle dans un minimum de place. Suivant un angle approprié, le faisceau est complètement réfléchi vers l'échantillon. La lentille L3 permet d'obtenir un faisceau parallèle qui est focalisé sur l'échantillon au moyen du jeu de lentilles que composent les différents objectifs du microscope. Le signal Raman est ensuite collecté par rétrodiffusion et se forme sur le trou confocal grâce à la lentille L3. Les lentilles L7 et L8 projettent le signal Raman obtenu sur le trou confocal sur l'entrée de la fente S1 des différents réseaux holographiques (600, 1800) constituant le spectromètre. L'image spectrale du matériau testé peut être acquise sur un détecteur de type CCD dont la résolution en pixels est de 1024x256 sur 26 μm^2 .

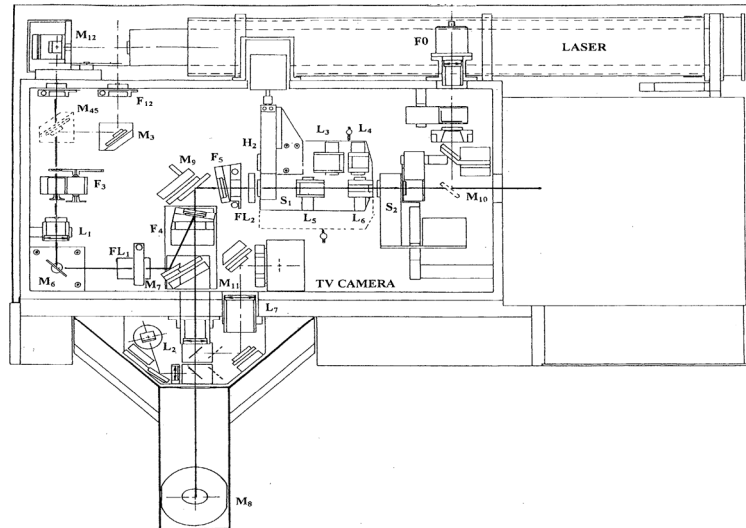


Figure 2.1 : Présentation du spectromètre Raman HR800.

2.1.2.4.2 Confocalité et résolution spatiale

La résolution spatiale dépend étroitement de l'ouverture du trou confocal du système optique de l'appareil. Le trou confocal d'ouverture ajustable permet de réduire la profondeur de focalisation et d'améliorer la discrimination en z (résolution spatiale) de l'appareil. Le principal intérêt d'une optique confocale est la possible séparation et identification du signal Raman pour chaque couche d'un échantillon composé de plusieurs matériaux. Une ouverture complète du trou confocal offre un signal Raman intense au détriment de la résolution spatiale (figure 2.2) alors que la fermeture de ce système optique montre une atténuation du signal Raman. La résolution expérimentale du spectromètre microRaman utilisé dans le cadre de cette étude est de l'ordre du μm^3 .

La confocalité est toujours un compromis entre le signal et la résolution. La mesure de la résolution est réalisée après un parfait alignement du faisceau laser à travers le système optique sur un substrat de silicium présentant une surface plane. Le silicium est un échantillon étalon du fait de son fort signal Raman et de sa très faible profondeur de pénétration pour des longueurs d'ondes du visible. Le balayage d'une surface de silicium, modélisée comme un plan d'épaisseur infinitésimale suivant l'axe optique, présente un signal Raman faible pour des points où la focalisation du laser n'est pas atteinte et passe par un maximum d'intensité quand la focalisation du laser est sur la surface du substrat de silicium. La résolution spatiale est donnée par la largeur à la demi-hauteur de la valeur du maximum (FWHM) d'intensité suivant la focalisation en z comme il est illustré sur la figure 2.2 suivante.

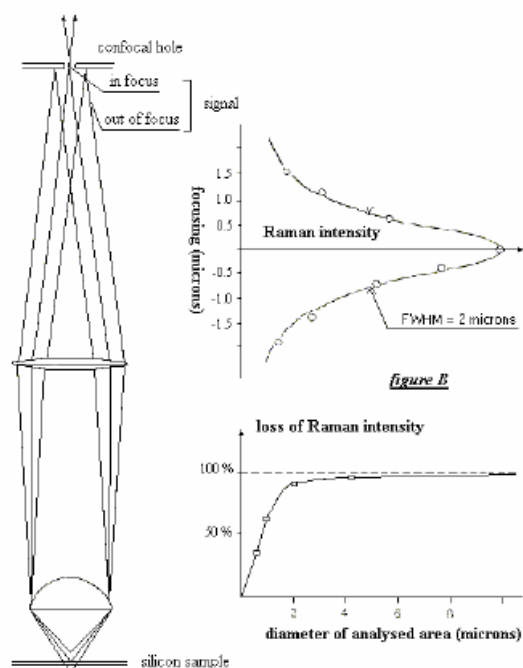


Figure 2.2 : Confocalité et résolution spatiale d'un spectromètre microRaman.

2.1.2.5 La diffusion Raman dans le cadre de notre étude

Les vibrations entre atomes dans une molécule sont sensibles à l'environnement de la molécule. Les vibrations intermoléculaires sont directement en relation avec l'organisation structurale. Les changements d'organisation des molécules au cours d'une transition de phase conduisent à une modification de la dynamique vibrationnelle intra et inter moléculaires (déplacements des raies en fréquence). La spectroscopie Raman est donc une technique intéressante pour l'étude des transitions de phase des cristaux liquides en volume et en situation de confinement. D'autre part, l'emploi de la spectroscopie Raman associée avec une résolution spatiale optimisée a permis de valider et décrire l'homogénéité du remplissage du 8CB dans les matrices poreuses.

Enfin, l'emploi de la spectroscopie Raman polarisée trouve tout son intérêt pour l'étude du paramètre d'ordre orientationnel des phases anisotropes du 8CB confiné dans les pores unidirectionnels.

2.1.3 Ellipsométrie Spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique d'analyse optique de surface basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Cette technique, dont le principe a été découvert il y a un siècle et dont la première étude fondamentale est à porter au crédit du mathématicien allemand Paul Drude, connaît un grand essor depuis une vingtaine d'années [103].

2.1.3.1 Principe

Considérons une onde plane polarisée rectilignement sur un échantillon plan. Une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface, et la partie restante est réfléchie (cf figure 2.3). Le champ électrique \vec{E}_i de l'onde incidente possède deux composantes : l'une \vec{E}_{pi} parallèle au plan d'incidence, l'autre \vec{E}_{si} perpendiculaire au plan d'incidence. Après la réflexion, la vibration est elliptique, l'ellipsomètre analyse la modification du champ électrique au moyen de deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ :

- le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence est $r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(i\delta_r)$

- le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence est $r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(i\delta_s)$

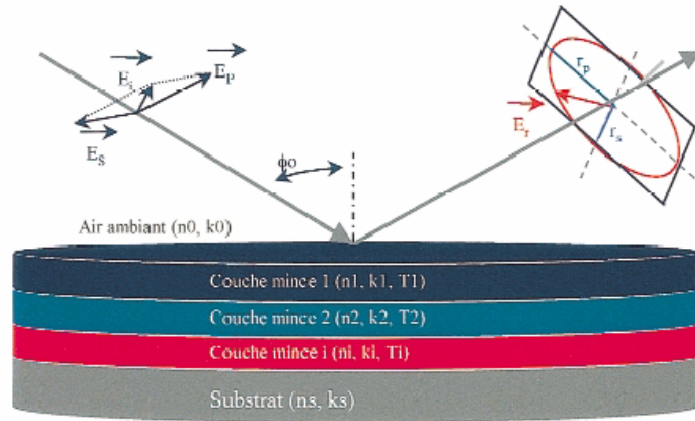


Figure 2.3 : Principe de l'ellipsométrie. Une lumière polychromatique polarisée se réfléchit sur les multiples couches que peut composer un matériau. L'analyse de la polarisation de la lumière réfléchie permet de remonter aux indices et épaisseurs des différentes couches de ce matériau.

Les deux coefficients r_p et r_s sont complexes. Leur module $|r_p|$, $|r_s|$ représente la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ et leur phase δ_r et δ_s le retard introduit par la réflexion. La quantité mesurée est le rapport de ces deux coefficients qui s'exprime sous la forme :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \exp(i\Delta)$$

avec $\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$ le rapport des modules et Δ la différence de phase introduite par la réflexion représentée sur la figure 2.4 suivante.

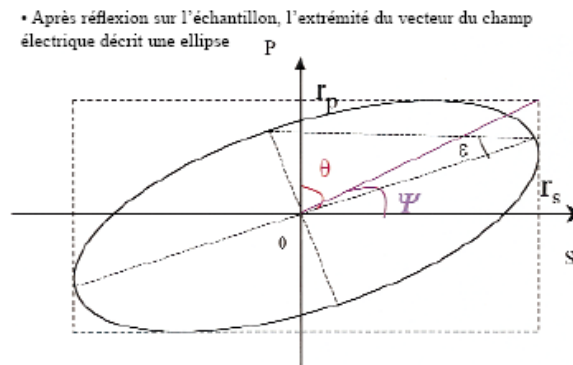


Figure 2.4 : Polarisation elliptique de la lumière.

2.1.3.2 Ellipsométrie à Modulation de phase

2.1.3.2.1 Composition de l'ellipsomètre Jobin-Yvon, UVISEL

Le montage optique comprend les éléments source, analyseur, modulateur, polariseur et détecteur (cf figure 2.5).

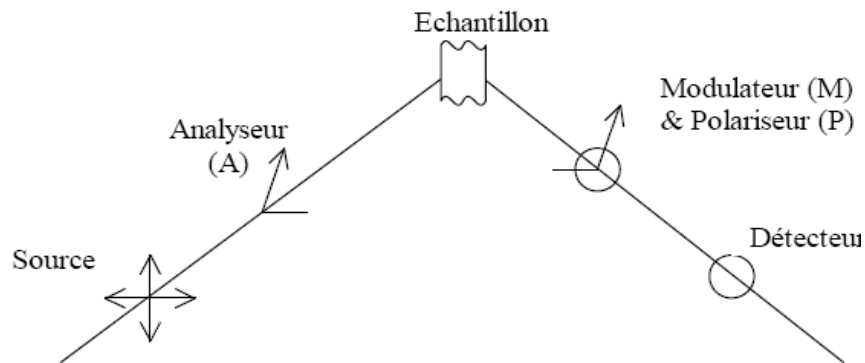


Figure 2.5 : Différents composants constituant un spectromètre à modulation de phase.

Pour le spectromètre commercial de chez Jobin-Yvon présent au laboratoire, la source est une lampe Xénon 125 Watt (plasma), le polariseur et l'analyseur sont de type Glan ayant un taux d'extinction de 10^{-5} et une précision angulaire de 10^{-2} degrés. Le détecteur est composé d'un photomultiplicateur pour l'UV-Visible et d'une photodiode InGaAs pour le proche IR. Le modulateur est biréfringent et sous l'application d'un champ électrique ou d'une contrainte pour éléments piézoélectrique, il permet d'induire une variation de phase δ .

2.1.3.2.2 Formalisme de Jones

La base de référence est (\vec{p}, \vec{s}) propre à l'échantillon. Chaque élément de la chaîne

optique est associé à une matrice (2x2) à coefficients complexes exprimée dans un système d'axes propres à l'échantillon. Le passage entre les axes propres des différents éléments est effectué à l'aide d'opérations de rotations et permet par la suite de déduire l'expression de l'intensité du signal détecté. D'une expérience d'ellipsométrie, nous obtenons 3 paramètres ellipsométriques qui sont I_0 , I_S et I_C , et pour une configuration de mesure où l'analyseur est à 45° et le modulateur à 0° , les expressions I_0 , I_S et I_C s'écrivent :

$$I_0=1, I_S=\sin 2\psi.\sin \Delta \text{ et } I_C=\cos 2\psi.$$

2.1.3.2.3 Grandeurs obtenues par ellipsométrie

L'exploitation des résultats consiste à analyser les spectres obtenus et à les confronter à un modèle mathématique établi. L'outil informatique est alors largement sollicité (algorithmes de régression, bases de données d'indices de matériaux et de modèles, calcul matriciel...) pour ajuster les paramètres du modèle théorique et remonter aux valeurs effectives d'épaisseur et d'indices. La mesure ellipsométrique est sensible à l'épaisseur optique de l'échantillon étudié. Le traitement du signal permet de distinguer la contribution des différentes couches traversées par le faisceau incident au signal capté en sortie de l'ellipsomètre.

2.1.3.3 Applications de l'ellipsométrie

Dans le domaine UV-Visible, l'ellipsométrie permet de caractériser la composition, la structure et la morphologie des matériaux et dans l'infrarouge, elle est sensible aux modes vibration des liaisons chimiques et permet d'accéder aux grandeurs électriques (permittivité, conductivité...). D'autre part, l'ellipsométrie spectroscopique effectue des mesures sur tout un spectre et autorise l'étude de structures complexes : multicouches, rugosité d'interface, homogénéité, anisotropie (biréfringence) de couches...

Les applications de cette technique trouvent un intérêt dans divers domaines comme les nanotechnologies pour la mesure des couches minces, ou encore des mesures physico-chimiques diverses.

Dans le cadre de notre étude, l'ellipsométrie spectroscopique nous a permis de caractériser le matériau poreux vide, tant au niveau de son épaisseur que de sa porosité. L'imprégnation du cristal liquide confiné dans les matrices poreuses a pu être vérifiée. Enfin, cette technique nous a offert la possibilité de discriminer l'orientation des molécules qui s'établit suivant l'axe des canaux.

2.2 Diagramme de Phase, propriétés thermodynamiques par calorimétrie

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une méthode dynamique de mesure de différence entre les changements enthalpiques que subissent un échantillon à étudier et une référence inerte dépourvue d'effets thermiques dans une gamme de température donnée [104]. Elle permet en particulier de mesurer la température et l'enthalpie associée à une transition de phase du matériau (fusion, cristallisation, ou de localiser une température de transition vitreuse).

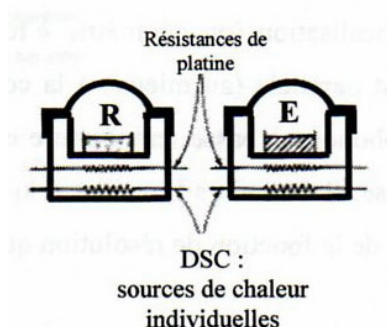


Figure 2.6 : Schéma du système d'analyse thermique de la DSC.

2.2.1 Principe de la DSC

Le principe de la DSC est basé sur la « compensation de puissance ». Cette technique mesure le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température :

$$T = T_0 + vt \text{ où } v \text{ est la vitesse de balayage}$$

Lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence (en raison d'une transition de phase de type endothermique ou exothermique dans l'échantillon ou d'une différence de capacité thermique), la DSC ajuste la puissance d'entrée de telle manière à réduire cette différence, tout en conservant la température moyenne du système à la valeur souhaitée. Un signal, le flux de chaleur $\frac{dH}{dt}$, proportionnel à la différence de chaleur fournie indépendamment par effet Joule à l'échantillon et à la référence est enregistré.

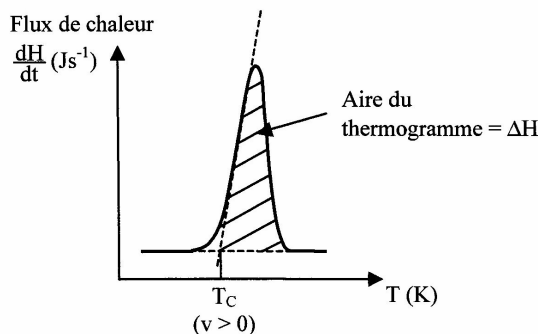


Figure 2.7 : Signal de flux de chaleur en fonction de la température. La quantité de chaleur (surface sous le pic) représente la variation d'enthalpie ΔH de la réaction. Le sommet des pics correspond généralement à la vitesse maximum d'échange calorifique. Lorsque la température augmente, le pied qui se trouve à plus basse température correspond à peu près au début de la transition.

Quand le matériau est soumis à une rampe de température linéaire, le flux de chaleur dans l'échantillon est proportionnel à la chaleur spécifique instantanée :

$$\frac{dH}{dt} = mC_p \frac{dT}{dt}$$

où C_p est la chaleur spécifique de l'échantillon (en $\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$), m est la masse de l'échantillon (en g) et $v = \frac{dT}{dt}$ est la vitesse de balayage (en K.min^{-1}).

2.2.2 Dispositif expérimental

La calorimétrie utilisée au laboratoire est une DSC 7 de Perkin-Elmer. Les expériences ont été réalisées à basse température en refroidissant le calorimètre par de l'azote liquide jusqu'à une température d'environ 100 K, et en utilisant de l'Hélium comme gaz vecteur d'échange. L'étalonnage en température et en énergie du calorimètre s'est faite à partir de la transition cristal-cristal plastique du cyclohexane ($T_i=186\text{ K}$, $\Delta H=79,58\text{ J/g}$) et de sa transition solide-liquide ($T_i=279\text{ K}$). Le signal acquis peut-être optimisé en jouant sur deux principaux paramètres la vitesse de balayage et la masse de l'échantillon étudié. Une vitesse de balayage (gamme accessible 0,1 à 30 K/min) importante conduit à une amélioration du signal mais une perte de précision quant à la détermination de la température de transition. De même, une masse importante d'échantillon donne un fort signal avec le risque de provoquer des gradients de température indésirables au sein de l'échantillon.

2.2.3 Utilisation de la DSC pour notre étude

Les cristaux présentent diverses transitions de phase, le 8CB transite d'une phase cristalline en une phase de type Smectique A puis Nématique pour se transformer en phase isotrope à plus haute température. La calorimétrie est un outil particulièrement adapté pour cerner la nature de ces transitions. L'énergie libre énoncée dans la théorie de Landau De Gennes pour décrire les transitions des cristaux liquides (chapitre 1.B) est continue dans le cas d'une transition du second ordre tandis que ses dérivés secondes telles la chaleur spécifique C_p sont discontinues. A l'inverse, toute transition du premier ordre se manifeste par une discontinuité des dérivés premières et est caractérisée par l'apparition d'un pic enthalpique de type exothermique ou endothermique suivant la nature de la transition.

Cependant, il est nécessaire d'être prudent avant d'attribuer la nature de la transition observée. Des artefacts dus à des décrochements thermiques simulant un saut de C_p peuvent induire des erreurs de jugement. Il est donc impératif de répéter les expériences et de confronter les résultats obtenus avec d'autres techniques (diffusion de neutrons, diffusion Raman...). D'autre part, l'amplitude d'un saut de C_p à la transition peut se révéler inobservable. Une transition du premier ordre, par contre s'accompagne de retards aux changements de phase (hystérésis), signature qui permettra d'attribuer directement la nature de la transition bien que la non-observation d'hystérésis n'implique pas forcément une transition du second ordre.

2.3. Diagramme de phases et ordre structural par diffusion élastique des neutrons

2.3.1 Diffusion des neutrons

Les propriétés structurales et dynamiques des matériaux peuvent être étudiées par diffusion des neutrons. Le neutron est une particule de charge nulle possédant un spin $\frac{1}{2}$ et une masse $m=1.66.10^{-27}$ kg. Les neutrons peuvent être produits par deux types de sources :

- les réacteurs nucléaires comme le Laboratoire Léon Brillouin à Saclay ou l'Institut Laue Langevin à Grenoble (France).
- les sources à spallation tel ISIS à Oxford (Angleterre)

Le neutron possède une longueur d'onde comparable aux dimensions moléculaires et énergie comprise entre 1 et 200 meV de même ordre de grandeur que les énergies d'interaction intermoléculaires. De par ses propriétés, c'est une particule adéquate pour étudier les propriétés physiques des phases condensées.

2.3.1.1 Principe de la diffusion neutronique

2.3.1.1.1 Définition de la section efficace

L'expérience de diffusion neutronique consiste à placer l'échantillon dans un flux monochromatique de neutrons incidents ayant comme vecteur d'onde k_i . Les neutrons et l'échantillon interagissent par l'intermédiaire de forces nucléaires qui sont de courte portée (10^{-14} à 10^{-15} m). Le neutron peut-être absorbé par le noyau des atomes constituant l'échantillon ou bien subir une diffusion. Cette diffusion est isotrope (onde sphérique) et est caractérisée par un facteur d'amplitude appelé longueur de diffusion b des atomes. Deux longueurs de diffusion peuvent être distinguées : une longueur de diffusion cohérente b_i^{coh} correspondant après interaction avec le neutron à des phénomènes d'interférences et une longueur de diffusion incohérente b_i^{inc} qui s'ajoute à la diffusion cohérente pour obtenir la diffusion du système réel. On définit d'autre part une section efficace de diffusion totale de l'échantillon correspondant à :

$$\sigma_{tot} = \sigma_{coh} + \sigma_{inc} = 4\pi \overline{b^2}$$

L'hydrogène conduit à une section efficace incohérente importante, nettement plus forte que tous les éléments ($\sigma_{inc}=79.9$ barns, $\sigma_{coh}=1.2$ barns, avec 1 barn= 10^{-24} cm²). De ce fait, la diffusion incohérente des neutrons est un outil privilégié pour l'étude des composés hydrogénés, notamment concernant leur dynamique individuelle. La diffusion cohérente donne lieu aux phénomènes d'interférences constructives (raies de Bragg) qui renseigne sur l'organisation structurale des matériaux. Par contre, la diffusion incohérente où les phénomènes d'interférence ne pourront être possibles entre les neutrons diffusés, ne contient aucune information structurale.

2.3.1.1.2 Fonctions de diffusion neutronique

Lors d'une expérience de diffusion de neutrons, le neutron peut diffuser avec un changement de son énergie ω et de son moment k . Deux cas peuvent se présenter (figure 2.8), le neutron peut subir une diffusion élastique sans changement d'énergie ayant un vecteur d'onde $k_f = k_i$ ou avec échange d'énergie avec l'échantillon et changements de la norme et de la direction du vecteur d'onde diffusé k_f .

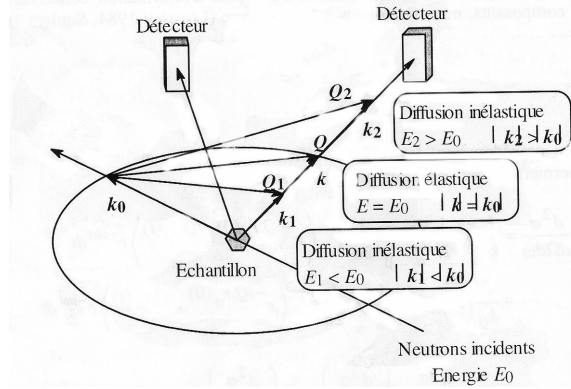


Figure 2.8 : principe d'une expérience de diffusion neutronique

Les principales grandeurs mesurées sont :

- le vecteur d'onde de transfert $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$
- une énergie $\hbar\omega = E_i - E_f = \frac{\hbar^2}{2m}(k_i^2 - k_f^2)$

D'autre part, comme dans toute expérience de diffusion de rayonnement, la quantité mesurée est liée à la section efficace différentielle de diffusion $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$. Elle représente la probabilité qu'un neutron qui arrive sur un échantillon possédant une énergie E_i et un vecteur d'onde k_i soit diffusé avec le vecteur d'onde k_f dans l'élément solide $d\Omega$ autour de la direction k_f avec une énergie comprise entre $E_f = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m}$ et $E_f + dE$ [105-109].

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \bar{b}_{\alpha} \bar{b}_{\beta} \times S(Q, \omega)$$

où la double somme est effectuée sur l'ensemble des couples d'atomes α, β de l'échantillon sondé et $S(Q, \omega)$ correspond à la fonction de diffusion :

$$S(Q, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle e^{-iQr_{\alpha}(0)} e^{-iQr_{\beta}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt$$

et b_{α} et b_{β} sont les longueurs de diffusion des atomes portant à la fois sur les différentes espèces chimiques et sur les isotopes de chaque espèce.

Si on considère la diffusion d'un seul isotope (typiquement celle de l'hydrogène ^1H), la section efficace doublement différentielle s'écrit :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left[\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right]_{coh} + \left[\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right]_{inc} = \frac{k_f}{k_i} [b_{coh}^2 S_{coh}(Q, \omega) + b_{inc}^2 S_{inc}(Q, \omega)]$$

où $S_{coh}(Q, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle e^{-iQr_{\alpha}(0)} e^{-iQr_{\beta}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt$ et

$S_{inc}(Q, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle e^{-iQr_{\alpha}(0)} e^{-iQr_{\alpha}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt$ qui intervient lorsque le même diffuseur intervient aux instants 0 et t .

2.3.1.1.3 Facteur de structure statique

Le facteur de structure statique $S(Q)$ permet de rendre compte de l'aspect structural de l'arrangement atomique du matériau testé. Ce facteur de structure non dépendant de l'énergie des neutrons diffusés est calculé en effectuant l'intégration de tous les neutrons diffusés pour un angle de diffusion donné et s'écrit :

$$S(Q) = \int S(Q, \omega) d\omega$$

En effectuant la transformée de Fourier par rapport à l'espace, nous avons accès à la fonction de corrélation de paires $G(r)$ qui est reliée à la probabilité de trouver des atomes situés à une distance r d'un atome à l'origine $r=0$.

$$G(r) = \frac{\sum_{\alpha} \sum_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} x_{\alpha} x_{\beta} g_{\alpha\beta}(r)}{\left(\sum_{\alpha} b_{\alpha} \right)^2}$$

où b_{α} , b_{β} correspondent aux longueurs de diffusion cohérente de chaque élément et répertoriés dans des tables. x_{α} et x_{β} sont les fractions atomiques de chaque élément dans la molécule étudiée, et $g_{\alpha\beta}(r)$ représente les fonctions de corrélation de paires partielles entre les atomes de type β à la distance r d'un atome α d'une molécule donnée.

2.3.1.2 Utilisation de la diffusion neutronique

Du fait des propriétés des neutrons au niveau de leur longueur d'onde et de leur énergie (meV), la diffusion neutronique est un outil remarquable pour l'étude de la dynamique et de la structure de la matière condensée.

La diffusion / diffraction des neutrons aux petits angles (petites valeurs de moments de transfert Q) permettra de sonder et de caractériser les plans smectiques du 8CB dont la période de répétition correspondant à 30 Å soit à $Q=0.2 \text{ Å}^{-1}$ dans l'espace réciproque pour la phase smectique A du 8CB en volume. A plus fortes valeurs de Q , ce sera les phases cristallines stables ou métastables du 8CB qui pourront être identifiées. Enfin, la diffusion inélastique des neutrons trouve toute son importance dans l'étude de la dynamique des matériaux.

2.3.2 Diffractomètres (diffusion élastique)

Les structures et les organisations des molécules sont étudiées dans ce paragraphe. Nous nous sommes intéressés uniquement au facteur de structure statique $S(Q)$. Les instruments utilisés négligent la dépendance en énergie et les neutrons sont intégrés à un angle de diffraction fixé. Dans ce cas, l'intensité diffusée correspond à :

$$I(Q) = \int_{\omega_i}^{\infty} S(Q, \omega) d\omega \approx S(Q)$$

avec ω_i , l'énergie des neutrons incidents. Dans la limite d'une diffusion purement élastique, le moment de transfert est directement relié à l'angle de diffusion (approximation statique). Ainsi, un faisceau incident monochromatique de neutrons est utilisé. Les neutrons sont diffusés par diffraction de Bragg sur une série de plans réflecteurs de l'échantillon (figure 2.9) [108] :

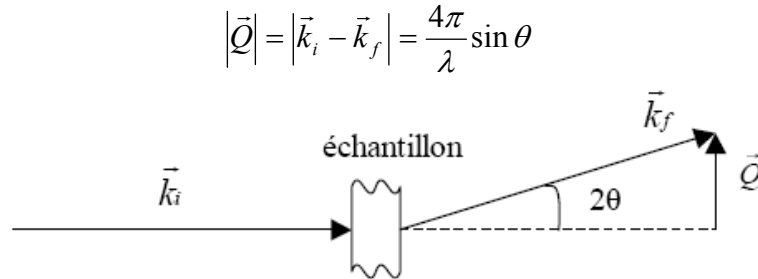


Figure 2.9 : Expérience de diffraction neutronique (diffusion élastique).

L'intensité diffractée perçue par le jeu de détecteurs dont le nombre dépend de chaque diffractomètre donne lieu au facteur de structure $S(Q)$.

2.3.2.1 Diffractomètre Petits Angles PAXY (LLB)

2.3.2.1.1 Présentation du diffractomètre

PAXY est un diffractomètre petits angles pour des expériences qui requièrent une bonne résolution angulaire afin de couvrir de petits modules de Q . Il est utilisé pour la diffusion isotrope ou anisotrope et par l'utilisation d'un détecteur bidimensionnel. Le faisceau de neutrons est rendu monochromatique par un système sélectif mécanique qui permet de choisir une longueur d'onde de neutrons allant de 4 à 20 Å. Le domaine de transfert de vecteur d'onde est compris entre $3 \cdot 10^{-3}$ et 1 Å^{-1} , tout à fait adapté pour l'étude des cristaux liquides et autres systèmes biologiques (mousses, protéines). Divers environnements échantillons (cryostat, cryofour, entrefer) peuvent être par ailleurs sélectionnés. Le multidétecteur XY, constitué de 128x128 cellules de BF_3 , peut être positionné à une distance de 1 à 7 m de l'échantillon.

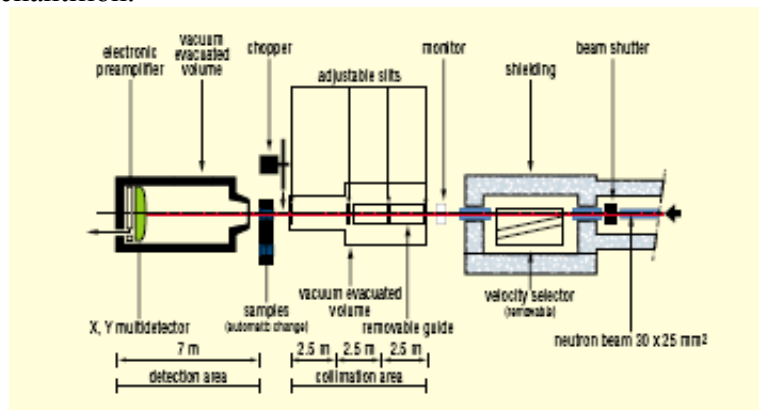


Figure 2.10 : Schéma du diffractomètre petits angles PAXY.

2.3.2.1.2 Configuration expérimentale optée dans le cadre de notre étude

Pour notre étude (collaboration Laurence Noirez du LLB, Saclay), nous avons opté pour une longueur d'onde des neutrons incidents de 5 Å avec comme distance 1,5 m pour la position du multidétecteur XY. L'utilisation d'un dispex s'est révélée adéquate pour l'étude des transitions de phase s'étalant de l'ambient à plus basse température.

2.3.2.2 Diffractomètre G6.1 (LLB)

2.3.2.2.1 Présentation du diffractomètre

G6.1 est un diffractomètre deux axes et le domaine accessible de vecteur de diffusion est compris entre 0.1 à 2.5 Å⁻¹. Les neutrons utilisés ont une longueur d'onde de 4.7 Å ce qui rend ce spectromètre bien adapté, en particulier, à l'étude des transitions de phases structurales et magnétiques. Un faisceau de neutrons monochromatiques est extrait d'un faisceau « blanc » par un monochromateur en graphite. La longueur d'onde incidente est de 4,74 Å. Les secondes harmoniques ($\lambda/2$, $\lambda/3$,...) sont supprimées par l'insertion d'un filtre en Béryllium refroidi continuellement par de l'azote liquide. Le diffractomètre est équipé d'un multidétecteur linéaire de type banane constitué de 400 cellules permettant de couvrir une diffusion sur 80°. D'autre part, ce détecteur peut effectuer une rotation autour de l'échantillon pour étudier les vecteurs diffus sur un total de 150°. Le flux maximum de neutrons arrivant sur l'échantillon est de 10⁶ neutrons.cm⁻².s⁻¹ pour une taille de faisceau de 10x30 mm.

L'environnement échantillon possible est relativement vaste offrant la possibilité d'utiliser des cryostats, fours et aussi d'une configuration haute pression spécifique à G6.1.

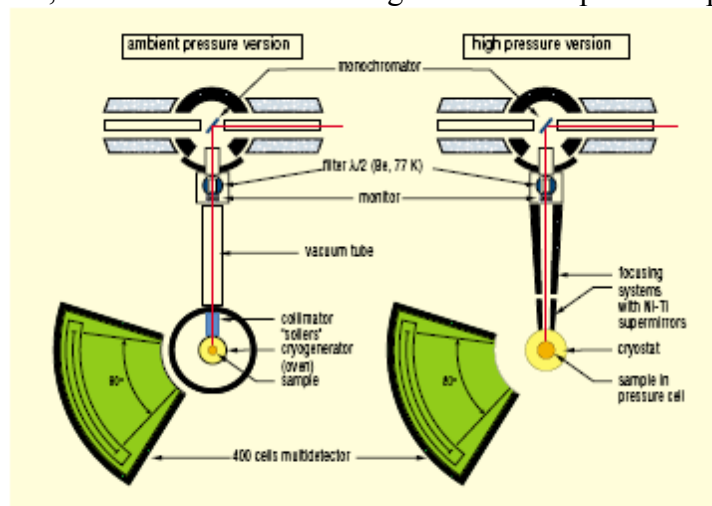


Figure 2.11 : Schéma du diffractomètre G6.1.

Comparativement avec le diffractomètre PAXY, la résolution angulaire de G6.1 est moins bonne et les valeurs des moments de transfert sondés sont limitées à des moments supérieurs à 0.1 Å⁻¹. D'autre part, le détecteur est de configuration « banane » et non XY pour PAXY, et ne sonde que dans une seule direction (pas d'information directe de l'anisotropie en une seule mesure). Par contre, la résolution en moment de transfert Q, du fait de la sélection par un monochromateur est très bonne. L'erreur relative sur la longueur d'onde est en effet inférieure à 1 % alors que pour PAXY où les neutrons incidents sont choisis par un sélecteur

est de l'ordre de 10 %. Ainsi, les spectres acquis avec G6.1 permettront une analyse fine de la forme des raies de Bragg dans la gamme comprise entre 0.1 et 2.4 Å⁻¹.

2.3.2.2 Configuration expérimentale

La longueur d'onde des neutrons incidents est celle d'origine de 4,74 Å. Pour l'environnement échantillon en température, un bain thermostaté à huile couvrant une gamme de température allant de 248 à 373 K avec une précision de 0.1 K a été utilisé dans un premier temps. Afin de décrire à plus basse température, les transitions de phase du 8CB confiné dans la silice poreuse et le silicium poreux, l'emploi d'un cryostat « cryostat orange », permettant de refroidir l'échantillon à des températures de l'ordre de la dizaine de Kelvin, a été employé.

2.3.3 Cellule échantillon utilisée

Pour toutes les expériences menées sur les spectromètres de diffusion neutronique, les échantillons sont placés dans un porte échantillon constitué d'aluminium pur à 99,9 % dont la conception et la réalisation ont été effectuées au laboratoire. La cellule d'une épaisseur de 1 mm permet de placer dix plaquettes d'échantillon poreux afin d'accroître le nombre de diffuseurs sous le faisceau de neutrons tel représenté sur la figure 2.12 suivante. La cellule de géométrie cylindrique présente le principal avantage d'éviter tout effet d'ombre indésirable qui peut-être présent lors de l'utilisation de porte échantillon de géométrie rectangulaire par exemple.



Figure 2.12 : Cellule échantillon utilisée dans le cadre des expériences de diffusion neutronique. Cette cellule en aluminium permet d'accueillir dix plaquettes de silicium poreux et possède une épaisseur de 1mm.

Diverses orientations des échantillons par rapport aux neutrons incidents peuvent être étudiées (incidence rasante, normale) dans les mêmes conditions expérimentales pour la cellule. Ce porte échantillon permet d'éviter toutes corrections ultérieures et offre l'avantage de comparer directement les spectres obtenus. Une parfaite étanchéité de la cellule est assurée par des joints en viton, nous permettant de travailler pour divers environnements échantillons (cryofour, cryostat...).

2.4 Dynamique moléculaire

2.4.1 Diffusion quasiélastique et inélastique des neutrons

2.4.1.1 Dynamique individuelle

La fonction de diffusion intermédiaire incohérente $I_{inc}(Q, t)$ relative à un diffuseur particulier s'écrit [109] :

$$I_{inc}(Q, t) = \left\langle e^{-iQr_a(t)} e^{iQr_a(0)} \right\rangle$$

Cette fonction décrit le mouvement de ce diffuseur, en l'occurrence les protons dans notre étude. La dynamique individuelle des protons cerne le mouvement des molécules (translation, rotation, vibration). Les liquides combinent souvent une diffusion à longue distance des molécules avec des rotations ou des réorientations de grande amplitude autour de leurs centres de gravité. Dans la limite où ils ne sont pas corrélés, ces différents degrés de libertés peuvent être modélisés séparément et factorisés pour constituer $I_{inc}(Q, t)$. Ces mouvements s'étalent sur une large gamme de temps. Il est possible de différencier les vibrations internes des molécules (10^{-14} - 10^{-15} s), les vibrations de réseau (10^{-13} s), les réorientations de groupements chimiques ou de molécules entières de l'ordre de 10^{-11} - 10^{-12} s et enfin des déplacements à longue distance des molécules beaucoup plus lents (10^{-10} - 10^{-9} s).

2.4.1.2 Spectromètre à Temps de Vol

2.4.1.2.1 Principe

Ce type de spectromètre relève des mesures inélastiques de diffusion des neutrons où un changement d'énergie du neutron a eu lieu par interaction avec le système étudié. C'est le transfert d'énergie $\hbar\omega = E_i - E_f$ qui est mesuré et la détermination de ce transfert se fait via la connaissance de E_i et E_f . La méthode de « temps de vol » consiste à mesurer le temps mis par le neutron pour parcourir une distance donnée [107] (base de vol) afin d'en déduire sa vitesse et donc son énergie. Il est donc nécessaire de définir un temps $t=0$ du faisceau de neutrons incidents. Pour cela, un système de choppers permet de « hacher » le faisceau de neutrons monochromatiques et de synchroniser la détection électronique à la référence $t=0$. L'inconvénient d'un tel système est qu'une grande partie du flux de neutrons est perdue lors du passage par le jeu de choppers.

2.4.1.2.2 Particularité de la mesure en temps de vol

Contrairement aux spectromètres précédents (PAXY, G6.1), la mesure n'est pas faite à Q constant. C'est à un angle 2θ fixé que s'effectue la mesure. De ce fait, pour un même détecteur, les neutrons diffusés auront différentes valeurs de Q suivant la valeur de ω . Pour retranscrire la mesure en temps à un spectre en énergie, il suffit d'utiliser la conversion non linéaire reliant E et v :

$$E = \frac{1}{2} m_n v^2 = \frac{1}{2} m_n \left(\frac{L}{t} \right)^2$$

où v est la vitesse du neutron, m_n la masse du neutron et t le temps mis pour parcourir la distance L .

Le facteur de structure dynamique $S(Q, \omega)$ est ensuite calculé par la relation suivante :

$$S(Q, \omega) \approx \frac{k_i}{k_f} \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \approx \frac{1}{t^4} \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega}$$

Des mesures de densité d'états de phonons ou la caractérisation de mouvements de rotation ou translation des molécules sont autant d'observables accessibles par l'utilisation ce type de spectromètre.

2.4.1.2.3 Spectromètre G6.2 (MIBEMOL)

Ce spectromètre permet de choisir une distribution de longueurs d'onde comprise entre 2 et 10 Å. Il est constitué de 6 choppers dont 2 couples de choppers tournant en sens opposé. La base de « temps de vol » est constituée d'une enceinte remplie d'hélium (pour éviter la diffusion par l'air) et la distance entre l'échantillon et les détecteurs est de 3,58 m dont la gamme en angle de diffusion s'étale de 12 à 147 degrés.

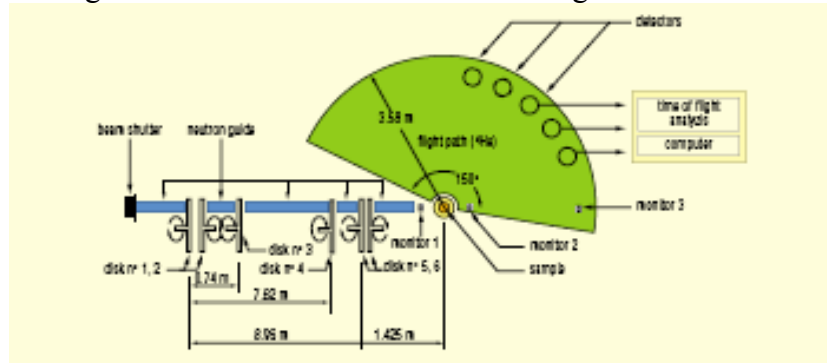


Figure 2.13 : Schéma du spectromètre G6.2 (Mibémol).

Nous avons opté pour une longueur d'onde de 6 Å (collaboration Jean-Marc Zanotti du LLB, Saclay) avec comme résolution expérimentale associée (de forme triangulaire résultant du produit de convolution de deux fonctions rectangles correspondant à deux choppers tournant en sens opposé) de 107 µeV.

2.4.1.3 Spectromètre à haute résolution : Spectromètre de rétrodiffusion

2.4.1.3.1 Principe général de la technique de rétrodiffusion

Ce type de spectromètre repose sur l'optimisation de la fonction expérimentale de l'appareil en utilisant des neutrons rétrodiffusés par un cristal adéquatement choisi (monocristaux de silicium). La longueur d'onde λ réfléchi par un cristal est donnée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta ,$$

d étant l'espacement entre les plans atomiques, et θ , l'angle entre ces plans et le faisceau incident et n un entier non nul. La largeur spectrale ($\delta\lambda$) du faisceau réfléchi est :

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = \frac{\delta d}{d} + \left(\frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right) \delta\theta,$$

Cette résolution spectrale est optimisée lorsque le faisceau est rétrodiffusé (réfléchi sur lui-même où $2\theta=180^\circ$) qui illustré sur la figure 2.14.

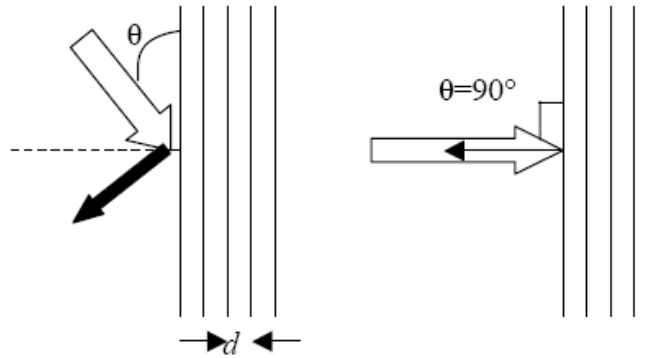


Figure 2.14 : Principe de la rétrodiffusion.

C'est Maier-Leibnitz [110] qui a proposé d'utiliser la rétrodiffusion des neutrons pour réaliser des études spectroscopiques à très haute résolution. La résolution spectrale d'un spectromètre à rétrodiffusion est dominé principalement par l'angle de déviation à la rétrodiffusion et peut atteindre dans les meilleures configurations $0,17 \mu\text{eV}$. La technique de rétrodiffusion se situe entre les techniques de Temps de Vol (meilleure résolution $10 \mu\text{eV}$ pour $\lambda=12 \text{ \AA}$) et d'écho de spin en terme de résolution et de temps de corrélation accessible. L'emploi de machines Doppler permettant de modifier l'énergie incidente offre la possibilité d'accroître la fenêtre énergétique accessible à $\pm 40 \mu\text{eV}$.

2.4.1.3.2 Les instruments de rétrodiffusion

Le spectre en énergie s'obtient en faisant varier l'énergie incidente réalisée au niveau du spectromètre primaire. Seuls les neutrons ayant échangé une énergie $E_{\text{incident}} + \delta E = E_{\text{analyseur}}$ sont détectés. La variation d'énergie δE est déterminée par la connaissance de E_{incident} et $E_{\text{analyseur}}$. $E_{\text{analyseur}}$ reste constante et dépend de la nature des cristaux analyseurs (cristaux de silicium 111) tandis que l'énergie incidente des neutrons est modulée par effet Doppler. Seuls les neutrons ayant parcouru le chemin monochromateur-échantillon-analyseur-détecteur sont détectés. Ceci est vérifié par une analyse de Temps de Vol des neutrons où les détecteurs restent inactifs pendant une durée donnée par le temps de vol correspondant au chemin décrit précédemment. Les détecteurs sont positionnés le plus près possible de l'échantillon ($\sim 10 \text{ cm}$) afin de respecter au maximum la géométrie de rétrodiffusion (figure 2.15)

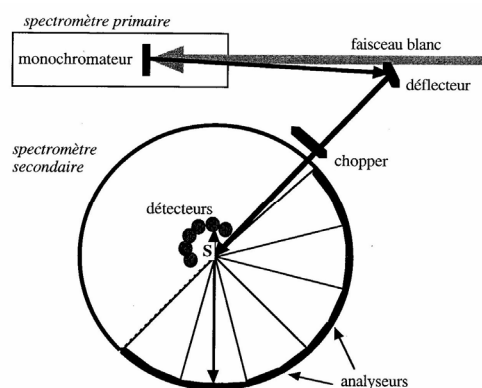


Figure 2.15 : Schéma de principe d'un spectromètre en configuration de rétrodiffusion.

2.4.1.3.3 Le spectromètre à haute résolution IN16 (ILL)

C'est le spectromètre le plus récent conçu à l'ILL. Il a été construit pour augmenter le flux de neutrons. La dimension du faisceau incident extrait du guide primaire est de (6x12 cm) et est ensuite focalisé au niveau de l'échantillon sur une dimension de 3x3 cm. Le monochromateur est placé sur une machine Doppler permettant de le déplacer à 14 Hz sur une distance de 5 cm. Dans ces conditions, un transfert maximal d'énergie de $\pm 15 \mu\text{eV}$ peut-être atteint avec une résolution de $0,3 \mu\text{eV}$.

Du fait de sa très haute résolution spectrale, IN16 reste sans contexte l'un des meilleurs spectromètres de diffusion neutronique pour étudier la dynamique des liquides, polymères ou autres systèmes complexes. Il est également possible de mesurer des excitations inélastiques jusqu'à 1 meV. La technique de rétrodiffusion est très performante pour toutes les mesures d'éclatement tunnel.

Dans le cadre de notre étude (collaboration Bernhard Frick de l'ILL, Grenoble), les mesures réalisées ont permis d'étendre la fenêtre dynamique associée aux mesures effectuées avec G6.2 dans un premier temps. Les études des mouvements locaux des protons du cristal liquide en volume et confiné comme les rotations, de même que les mouvements de type diffusif ont pu être suivis en température en utilisant un cryofour.

2.4.2 Diffusion Brillouin

2.4.2.1 Principe

La diffusion Brillouin résulte de l'interaction entre une onde électromagnétique et les modes acoustiques du matériau. Par analogie avec la diffraction par les neutrons, cette diffusion peut-être considérée comme une diffraction de Bragg d'une onde lumineuse par un réseau d'indice. En effet, les mouvements de propagation au sein du matériau tels que les modes acoustiques longitudinaux provoquent des variations locales de densité et donc d'indice de réfraction. Des zones denses peuvent être identifiées et diffractent les ondes électromagnétiques. Lors de l'interaction, les mouvements de translation associés aux ondes électromagnétiques impliquent par effet doppler un décalage de la fréquence des raies diffusées (Stokes et Anti-stokes) par rapport à la fréquence incidente.

La diffusion Brillouin permet d'observer des phonons en centre de zone de Brillouin, c'est-à-dire pour des vecteurs d'ondes \vec{q} faibles, due à la valeur de la longueur d'onde qui est grande comparée aux distances interatomiques du matériau. Dans ce cas, la pulsation des ondes acoustiques $\omega(q)$ est reliée au vecteur d'onde \vec{q} par la vitesse V de propagation de l'onde acoustique.

$$\omega(q) = V \cdot \|\vec{q}\|$$

Il advient pour les pulsations Stokes et antiStokes (raies diffusées), en reliant cette équation précédente aux équations de l'approche quantique prenant en compte l'interaction photon-phonon, les expressions suivantes :

$$\omega_S = V \left[k_i^2 \left(1 + \left(\frac{n_d}{n_i} \right)^2 - 2 \left(\frac{n_d}{n_i} \right) \cos \theta \right) + 2k_i k_d \left(\cos \theta - \frac{n_d}{n_i} \right) \frac{\omega_S}{\omega_d} + k_d^2 \left(\frac{\omega_S}{\omega_d} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\omega_{AS} = V \left[k_i^2 \left(1 + \left(\frac{n_d}{n_i} \right)^2 - 2 \left(\frac{n_d}{n_i} \right) \cos \theta \right) - 2k_i k_d \left(\cos \theta - \frac{n_d}{n_i} \right) \frac{\omega_{AS}}{\omega_d} + k_d^2 \left(\frac{\omega_{AS}}{\omega_d} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

L'approximation au premier ordre donne dans le cas général où $n_d \neq n_i$

$$\omega_{AS} = \omega_S = \omega_i \frac{n_i V}{c} \left[\left(1 - \frac{n_d}{n_i} \right)^2 + 4n_i n_d \sin^2 \frac{\theta}{2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

et si $n_d = n_i$ (cas des fluides ou tout système isotrope)

$$\omega_{AS} = \omega_S = 2\omega_i \frac{n_i V}{c} \sin \frac{\theta}{2}$$

Au second ordre, dont le calcul n'est pas présenté, les positions des raies diffusées Stokes et AntiStokes ne sont pas symétriques par rapport à la fréquence excitatrice. Au regard de cette dernière expression pour le cas des fluides, la fréquence de l'onde ultrasonore dépend du choix de l'angle de diffusion θ (fréquence maximale pour $\theta=180^\circ$ dans le cas d'une rétrodiffusion).

2.4.2.2 Intensité diffusée par diffusion Brillouin

L'intensité diffusée résulte de l'interaction du champ électromagnétique de l'onde incidente avec les fluctuations spatiales et temporelles de la constante diélectrique du matériau créées lors des variations locales de densité dues aux modes acoustiques. De cette interaction avec les ondes élastiques apparaît dans les spectres Brillouin des doublets de raies (trois au maximum : une longitudinale et deux transverses) aux fréquences $\pm \omega_S$ par rapport à la pulsation incidente.

Les ondes acoustiques ont une durée de vie finie (anharmonicité) et par conséquent, les raies Brillouin ont une largeur finie résultant de la contribution de tous les processus dissipatifs. L'intensité de chaque raie est décrite suivant l'expression suivante :

$$I_B(q, \omega) = \frac{\Gamma_B(q)}{(\omega^2 - \Omega_B^2(q))^2 + \omega^2 \Gamma_B^2(q)}$$

où $\Omega_B = 2\pi\nu_B$ correspond aux pulsations propres des raies et $\Gamma_B(q)$ est la largeur à mi-hauteur. L'étude du profil des modes observés en diffusion Brillouin résulte souvent d'un couplage entre un mode acoustique et une relaxation décrite par une composante quasiélastique. Cette dernière composante permet de rendre compte des processus relaxationnels comme les fluctuations thermodynamiques dans le matériau (entropie, densité de phonons) ou les réorientations des molécules.

2.4.2.3 Intérêt de la diffusion Brillouin

Les vitesses des ondes acoustiques dans un matériau sont reliées au tenseur des constantes élastiques du matériau. Dans certaines directions simples, les constantes élastiques sont proportionnelles au carré de la vitesse du son : $C_{11} = \rho V^2$ où ρ représente la masse volumique du matériau. La connaissance de la vitesse du son pourra de ce fait donner accès aux constantes élastiques du matériau. Ces constantes élastiques intrinsèques au matériau sondé sont reliées d'autre part à l'énergie libre par :

$$C_{ij} = \left(\frac{\delta^2 F}{\delta e_i \delta e_j} \right)_{T,S}$$

où T et S correspondent aux régimes isothermes et adiabatiques et les composantes e_i e_j au tenseur des déformations.

Cette énergie libre de Landau, préalablement évoquée pour décrire les transitions de phase des cristaux liquides dans le chapitre 1, dépend de la nature du couplage autorisé par la symétrie entre le paramètre d'ordre s et les déformations e_i e_j .

$$F(e_i, S_k) = \lambda_{ik} s_i e_k + K_{ij} s_i s_j e_k + \mu_{ikl} e_k e_l$$

Lors d'une transition de phase, le matériau sondé présentera des anomalies élastiques qui seront caractéristiques du type de couplage entre les déformations dues aux ondes élastiques et le paramètre d'ordre décrivant les transitions [111, 112]. Ainsi, l'étude des constantes élastiques par diffusion Brillouin est utile pour décrire les transitions de phases des cristaux liquides. D'autre part, le profil des raies Brillouin notamment les composantes quasiélastiques donnent accès aux phénomènes relaxationnels des molécules.

2.4.2.4 Différences par rapport à la diffusion Raman

Contrairement à la diffusion Raman, occasionnée par des phonons optiques, la diffusion Brillouin résulte de phonons acoustiques. Dans les deux cas, des phonons au centre de zone Brillouin sont observés. En effet, la valeur de la longueur d'onde incidente est considérée comme infinie comparée aux distances interatomiques. Les principales différences viennent avant tout de l'aspect résolution et gamme énergétique sondés. Pour la diffusion Raman, la résolution en énergie est de l'ordre de 250 μeV (60 GHz) et la fenêtre énergétique s'étend sur 470 meV (114 MHz). Pour la diffusion Brillouin, la résolution en énergie est nettement meilleure de l'ordre de 4 μeV (1 GHz) mais offre une fenêtre plus étroite de 280 μeV (68 GHz). La résolution du spectromètre utilisé au laboratoire nous offre la possibilité de caractériser des mouvements relaxationnels proches du GHz.

2.4.2.5 Dispositif expérimental

Le spectromètre utilisé au laboratoire est de type Sandercock (collaboration Claude Ecolivet, Laboratoire GMCM, Rennes). La source lumineuse utilisée est un laser monomode à Argon ou Krypton ionisé de longueur d'onde respective de 514,5 nm et 647,1 nm. Le laser est polarisé verticalement et traverse dans un premier temps une lame demi/onde (figure 2.16) permettant de travailler et d'acquérir des spectres suivant deux polarisations distinctes (verticale et horizontale). Un système optique composé de deux miroirs (M) permet de travailler en diffusion à 90° ou en rétrodiffusion. Les échantillons testés (8CB en volume et confiné dans la silice poreuse) sont placés suivant la configuration de rétrodiffusion.

Le faisceau diffusé est ensuite focalisé sur un filtre spatial, composé d'un trou d'épingle (T) et de deux lentilles dont le rôle est de sélectionner le volume diffusé à analyser et d'éviter les réflexions parasites avant l'entrée dans le tandem d'interféromètres. Un analyseur positionné en aval permet ensuite de sélectionner la polarisation du faisceau diffusé. Le tandem d'interféromètres mis au point par Sandercock en 1976 permet d'analyser le faisceau diffusé et dont l'atout majeur est de supprimer la périodicité de la fonction d'appareil par l'atténuation de l'intensité des maxima secondaires. Il en résulte une détermination plus facile des fréquences Brillouin et la possibilité d'étudier des composantes quasiélastiques.

Les photomultiplicateurs (PM 1), à la sortie, servent à la mesure et d'autre part à la stabilisation de l'alignement de l'interféromètre et au balayage (PM 2) par l'intermédiaire d'un module électronique de contrôle. Le filtre interférentiel (F) placé après l'interféromètre permet de supprimer la lumière parasite excluant toute longueur d'onde en dehors de la gamme étudiée. Le faisceau traverse aussi un filtre spatial qui élimine les réflexions parasites provenant des coins de cubes (C). Le spectromètre dont un schéma récapitulatif (figure 2.16) est monté sur un système antivibratoire surmonté d'une chambre noire.

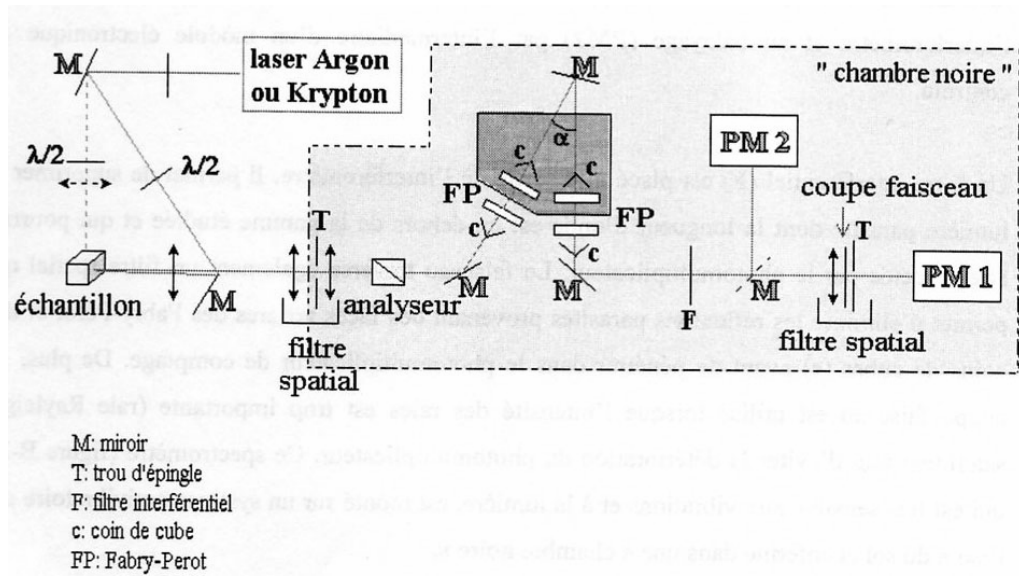


Figure 2.16 : Spectromètre Brillouin de type Sandercock avec les 2 types de diffusion (—) rétrodiffusion et diffusion à 90° (---).

Chapitre 3

Chapitre 3

Diagramme de phases du 8CB en volume et confiné

Le 8CB en volume présente deux phases mésomorphes intermédiaires entre la phase solide et la phase isotrope : les phases nématique et smectique A. D'autre part, le 8CB présente un polymorphisme cristallin, plusieurs phases peuvent être obtenues selon les conditions particulières de traitement thermique.

Les nombreuses études menées sur l'effet du confinement sur les transitions de phase comme la condensation capillaire ou la fusion montrent une profonde perturbation de la nature des transitions [3, 4, 6, 15]. Celles-ci peuvent subir un abaissement de leurs températures par rapport au matériau en volume, un changement de l'ordre de leur nature ou encore disparaître en conditions de confinement.

Ce chapitre est consacré à l'étude de tels phénomènes observés pour le cristal liquide 8CB confiné dans les différentes matrices poreuses. Il aborde les aspects thermodynamiques et structuraux, s'appuyant sur des mesures de calorimétrie, de diffraction de neutrons et de diffusion Raman.

Trois parties traitent successivement le 8CB en volume, confiné dans l'alumine poreuse et confiné dans le silicium poreux. Par rapport au système de référence en volume, ces études mettent en évidence des modifications des températures des transitions mais aussi de la séquence de phase. Des cas de polymorphismes induits par confinement sont observés et ces nouvelles phases sont caractérisées. Au delà, des résultats observés dans le cas des alumines, le confinement dans le silicium poreux fait apparaître une phase smectique à courte portée. L'étude de ce phénomène particulier fait l'objet du chapitre suivant.

3.1 Séquence de phase du 8CB en volume

3.1.1 Mesures obtenues par calorimétrie

Les mesures réalisées pour le 8CB en volume par calorimétrie sont montrées sur la figure 3.1. Le cristal liquide présente deux phases mésomorphes : la phase nématique et smectique A entre les phases solide et liquide traditionnelles.

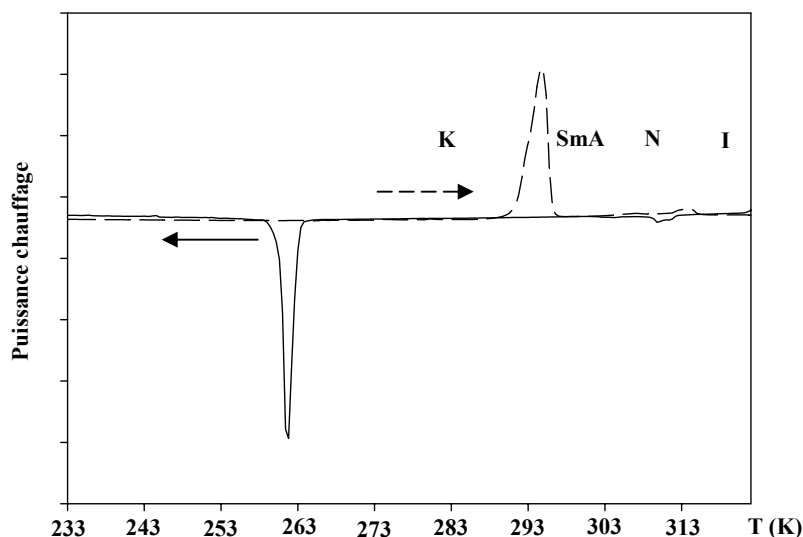


Figure 3.1 : Résultats de DSC pour le 8CB en volume réalisés à la descente (ligne pleine) et à la montée en température (ligne hachurée) avec des rampes pour le refroidissement et le chauffage de 10 K.mn^{-1} .

L'appareil utilisé est une DSC 7 de chez Perkin Elmer du laboratoire GMCM. Le protocole expérimental pour réaliser ces mesures consiste à chauffer l'échantillon jusqu'à 323 K puis à le descendre à 203 K pour une rampe de -10 K.mn^{-1} . Ensuite, un palier de 10 minutes est effectué. L'échantillon est chauffé à la vitesse de $+10 \text{ K.mn}^{-1}$ jusqu'à 323 K. Au réchauffement, la transition K-SmA à $T=294,5 \text{ K}$ est représentée par un fort pic endothermique, la transition SmA-N est observée par un saut de chaleur spécifique relatif à une transition du second ordre pour $T=306,3 \text{ K}$. Enfin, la transition N-I est marquée par un pic endothermique faible à la température de 313,5 K. D'autre part, des fortes hystérésis peuvent être observées notamment pour la transition K-SmA ainsi que pour la deuxième transition de premier ordre : N-I. L'ensemble des résultats obtenus comme les températures de transition et leurs enthalpies de transition associées sont récapitulées dans le tableau 3.2 suivant.

	K	SmA	N	I
T(K)	294,5	306,3	313,5	
$\Delta H (\text{J.g}^{-1})$	86.7		3.3	

Figure 3.2 : Tableau représentant les résultats des températures et des enthalpies des différentes transitions relatives au 8CB obtenues par les mesures de calorimétrie (avec des rampes pour le refroidissement et le chauffage de 10 K.mn^{-1}).

3.1.2 Diffraction de neutrons du 8CB

Les spectres de diffraction du 8CB, obtenus, en utilisant le diffractomètre G6.1 sont présentés sur la figure 3.3. L'expérience s'est déroulée en refroidissant doucement l'échantillon de 315 à 255 K suivant une rampe de 1 K.mn⁻¹. Les spectres ont été enregistrés par la suite en réchauffant le système avec la même rampe en température. La cellule contenant l'échantillon est de géométrie rectangulaire. Pour les deux orientations de l'échantillon testées par rapport au faisceau de neutrons incidents, les spectres sont similaires. Ceci semble indiquer qu'aucune orientation macroscopique des échantillons n'a pu être sélectionnée et que le système s'apparente à une « poudre » de 8CB.

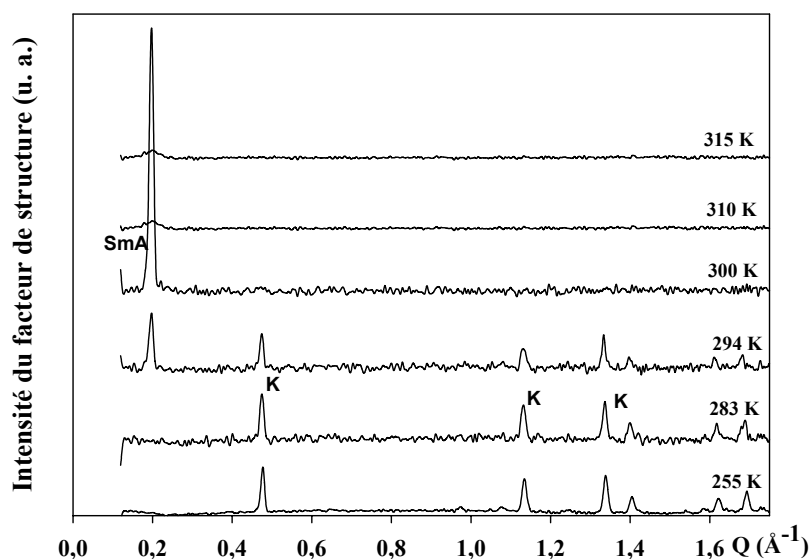


Figure 3.3 : Spectres de diffraction du 8CB pour diverses températures permettant de caractériser les différentes phases que présente le 8CB.

A 255 K, plusieurs réflexions de Bragg peuvent être relevées. Les pics de Bragg à $Q=0.48, 1.15, 1.35, 1.46$ et 1.58 \AA^{-1} sont attribués à la phase cristalline stable K du 8CB. De même à 294 K, le système est sous la forme cristalline stable où seuls ses pics de Bragg prédominent. A la température de 300 K, la phase smectique A est caractérisée par un fort pic de Bragg à $Q=0.2 \text{ \AA}^{-1}$ et ne présente pas d'autres réflexions. Le paramètre de maille de la phase smectique correspond à 1.5 fois la longueur de la molécule seule. Nous ne revenons pas sur la discussion relative à l'arrangement des molécules dans les couches qui est décrit dans le chapitre 1.B. Le spectre obtenu pour la phase nématique à 310 K montre un léger pic de Bragg pour $Q=0.2 \text{ \AA}^{-1}$ dû aux fluctuations smectiques dans la phase nématique. A 315 K, aucun pic de Bragg n'est observé, le 8CB en volume est en effet isotrope. L'ordre liquide de la position des molécules (correspondant à un halo diffus) ne peut non plus être observé à cause de la forte contribution incohérente des atomes d'hydrogène constituant l'échantillon.

En effectuant des refroidissements rapides (trempes thermiques), Fehr *et al.* [113, 114] ont pu mettre en évidence une phase cristalline métastable K_s qui est caractérisée par un pic de Bragg à $Q=0.25 \text{ \AA}^{-1}$. Ces mêmes auteurs ont aussi identifié une autre phase cristalline métastable K' qui peut coexister avec la phase K_s ou la phase cristalline K stable du 8CB. Cette autre phase métastable K' présente des pics de Bragg pour $Q=0.68, 1.28$ et 1.43 \AA^{-1} . Par des refroidissements lents, il est aussi possible d'induire des phases métastables comme le souligne Jaffrain *et al.* [90]. La pureté de l'échantillon, le volume en interaction avec la cellule

contenant l'échantillon, et l'histoire thermique sont autant de paramètres qui peuvent mener à des conditions de nucléation qui vont conduire à la formation de phases cristallines stables ou métastables.

3.1.3 Mesures par diffraction de neutrons aux petits angles

Les clichés de diffraction de neutrons aux petits angles de la phase smectique A non orientée et orientée sont présentés sur la figure 3.4. Sur la même figure 3.4 est ajouté un cliché de la phase isotrope du 8CB à 315 K. Pour la phase smectique, les réflexions de Bragg sont à un vecteur moment de transfert Q équivalent à 0.2 \AA^{-1} , qui correspond à un paramètre de maille de la phase smectique de 30 \AA . La phase smectique A est orientée au moyen d'un champ magnétique externe de 0.6 T .

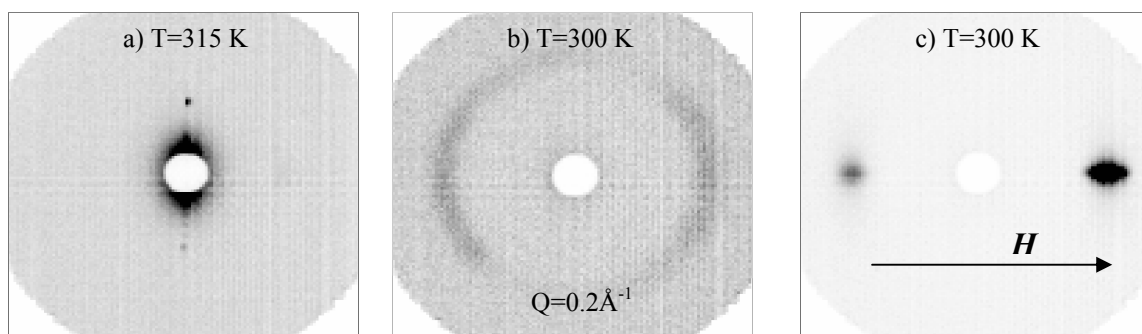


Figure 3.4 : Clichés de diffraction de neutrons à petits angles par l'utilisation du diffractomètre PAXY du 8CB a) en phase isotrope à la température de 315K, b) en phase smectique non orientée à 300 K et c) en phase smectique orientée par un champ magnétique \mathbf{H} externe de 0.6 T dont l'axe est symbolisé par la flèche (figure 3.4 c)).

Le cliché 3.4 c) montre un seul pic de Bragg localisé qui traduit la parfaite répétition des couches smectiques sur une échelle macroscopique le long de l'axe où est appliqué le champ magnétique. Par contre, sans champ, la figure 3.4 b) représente un anneau de toutes les directions de la texture SmA du 8CB. Dans ce cas, nous avons donc une configuration de type poudre de notre échantillon. En phase isotrope (figure 3.4 a)), bien sûr, aucun ordre translationnel n'est observé.

3.1.4 Diffusion Raman du 8CB

Les vibrations des atomes constituant les molécules sont sensibles à l'environnement moléculaire. Les vibrations inter-moléculaires sont reliées à l'organisation des molécules des différents états de la matière. Ainsi, les modifications structurales occasionnées lors des transitions de phase entraînent un changement de la dynamique vibrationnelle intra et inter moléculaires qui se répercute sur la largeur et la position en fréquence des raies Raman.

La figure 3.5 présente un spectre Raman du 8CB en phase isotrope à la température de 315 K .

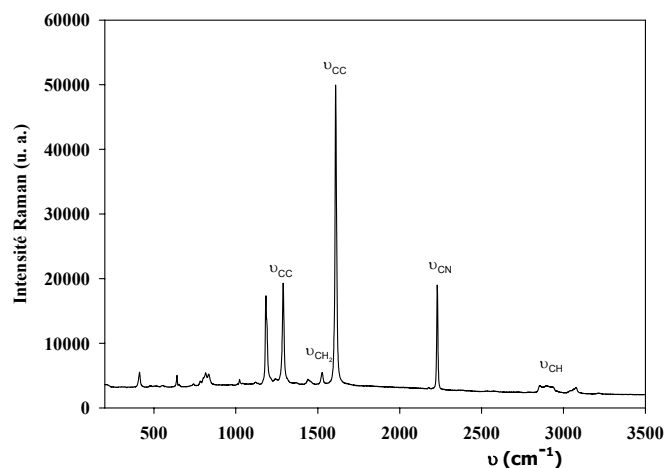


Figure 3.5 : Spectre Raman du 8CB en phase isotrope (315 K).

Gray *et al.* [115] ont répertorié les bandes de vibration relatives au 8CB. Trois zones distinctes constituent ce spectre Raman. La gamme spectrale au dessous de 200 cm^{-1} , non représentée ici correspond aux modes de réseau (vibrations intermoléculaires) et aux modes de déformation des molécules. De 200 à 1200 cm^{-1} , ce sont les modes de squelette, de torsion et de déformation des cycles qui sont sondés. Les modes mesurés au-dessus de 1200 cm^{-1} correspondent aux modes d'élongation.

Le mode d'élongation le plus sensible à l'orientation et à l'organisation des molécules est celui relatif à la vibration de la liaison CN [116]. La figure 3.6 montre plusieurs spectres Raman pour la zone d'élongation proche de 2230 cm^{-1} pour deux températures 280 et 300 K.

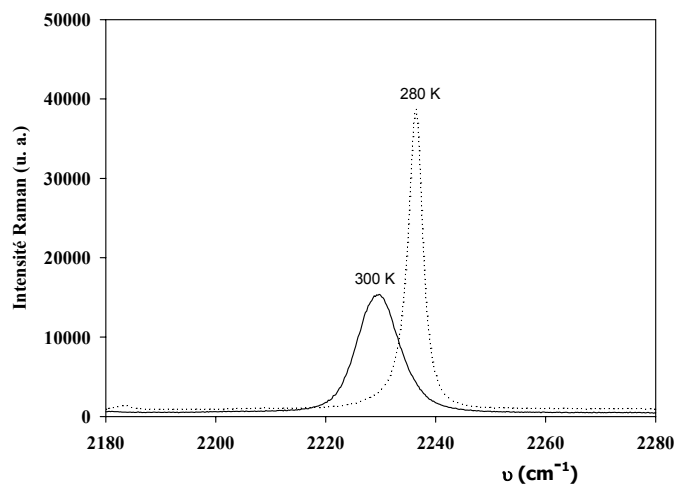


Figure 3.6 : Spectres Raman de la bande de vibration de la liaison CN pour la phase cristal K (280 K) et la phase smectique A (300 K).

Dans la phase cristal, la raie Raman est très intense et relativement fine. Par contre, en chauffant le 8CB, les raies des deux phases mésomorphes sont plus larges de même que pour la phase isotrope. Sur le spectromètre utilisé, nous n'avons pas observé de modifications majeures sur la position et l'élargissement de cette raie pour les phases nématique, smectique et isotrope. La vibration de la liaison CN située en bout de la molécule après la partie rigide des cycles aromatiques est très sensible à l'orientation des molécules. Cette bande de vibration ainsi que la raie à 1610 cm^{-1} (ν_{CC} des cycles aromatiques) peuvent servir de sonde pour cerner l'orientation des molécules en condition de confinement.

3.2 Confinement du 8CB dans l'alumine poreuse

3.2.1 Etude du diagramme de phase par calorimétrie

Les premières mesures effectuées sur ce système ont été réalisées par Finotello *et al.* [6]. Ces auteurs ont utilisé des membranes d'alumine poreuse dont les diamètres des pores sont en moyenne de l'ordre de 1000 Å. Les résultats obtenus par calorimétrie ont montré une diminution des enthalpies de transition pour l'ensemble des transitions que présente le 8CB. La séquence de phase ainsi que la nature de l'ordre des transitions restent par contre conservées.

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé des membranes dont la distribution de tailles de pores est centrée sur 280 Å. Les résultats de calorimétrie du 8CB confiné sont présentés sur la figure 3.7.

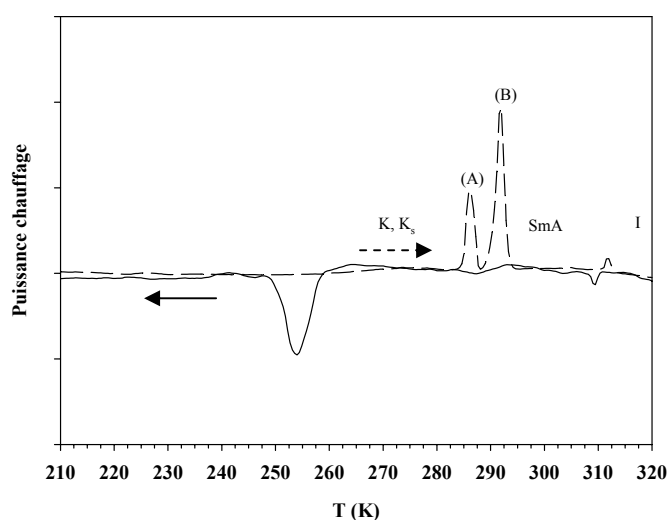


Figure 3.7 : Résultats de DSC pour le 8CB confiné dans une membrane d'alumine pour la descente en température (ligne continue) et pour la montée (ligne hachurée) avec une rampe de 10 K.mn⁻¹.

Le protocole expérimental pour réaliser ces mesures est similaire à celui exécuté pour le 8CB en volume. Pour la descente en température, un premier pic exothermique marquant la transition I-N, est observé ainsi qu'un deuxième pic exothermique à T=253 K où le système cristallise. Trois pics endothermiques décrivent la remontée. Les deux premiers annotés (A) et (B) sont observés aux températures de 285 et 292 K respectivement. A plus haute température, un autre pic endothermique beaucoup plus faible est constatée et est attribué à la transition N-I. Le pic endothermique (B) représente la transition K-SmA où contrairement au 8CB en volume, la température de transition est abaissée d'environ 1,5 K. La nature du premier endothermique (A) a nécessité d'effectuer de plus amples mesures. En effet, l'attribution de ce pic peut résulter soit d'un excès d'échantillon sur la membrane ou bien d'une phase métastable cristalline confinée. Les expériences réalisées ont consisté à reproduire dans un premier temps le protocole expérimental précédent concernant la descente en température jusqu'à 203 K. Ensuite, nous avons réchauffé l'échantillon avec une rampe de 5 K.mn⁻¹ et stoppé l'afflux de chaleur après le premier pic exothermique en marquant un palier à la température de 288 K pendant 1 minute. L'échantillon est ensuite refroidi par une

rampe de -10 K.mn^{-1} à la température de 253 K et enfin réchauffé jusqu'à 333 K avec un pas de $+10 \text{ K.mn}^{-1}$. Le résultat de cette expérience est retranscrit sur la figure 3.8 a).

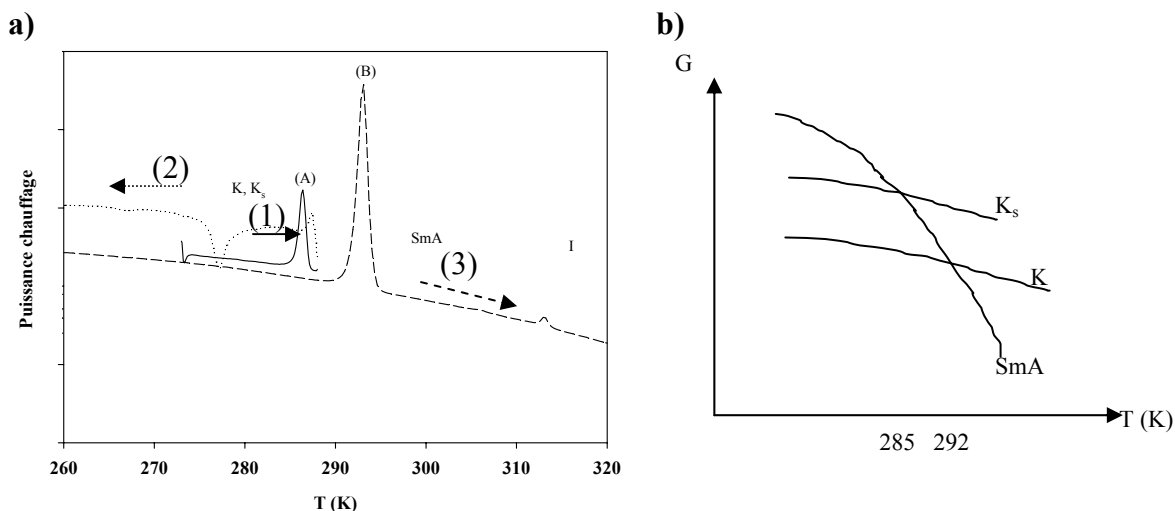


Figure 3.8 : a) Résultats de DSC pour le 8CB confiné dans une membrane d'alumine pour une descente en température de -10 K.mn^{-1} , puis chauffé jusqu'à 288 K avec un pas de $+5 \text{ K.mn}^{-1}$ (1) et ensuite refroidit (2) et réchauffé avec un pas de $+10 \text{ K.mn}^{-1}$ (3). b) Diagramme de l'énergie libre de Gibbs des différentes phases du 8CB confiné suivant la température. A basse température, la phase K_s est métastable par rapport à la phase cristalline K du 8CB qui peut retransiter par la suite soit dans la phase stable K ou alors fondre dans la phase SmA.

La remontée en température (1) montre le pic endothermique (A). La deuxième descente (2) en température montre un pic exothermique correspondant à un phénomène de cristallisation dont l'intégrale semble être de même valeur que le pic endothermique (A) à 285 K. Ensuite, en réchauffant l'échantillon, la montée en température (3) présente un seul pic endothermique (B) à 292 K. A plus haute température, les résultats obtenus montrent le même comportement pour les transitions suivantes. Ainsi, le pic endothermique aux alentours de 285 K résulte de la fusion d'une phase métastable K_s . Celle-ci peut coexister avec la phase stable K et fond à 285 K. Au second refroidissement, l'ensemble du système cristallise dans la phase K.

Le graphique de l'évolution de l'énergie libre de Gibbs suivant la température de la figure 3.8 b) permet une lecture synthétique des transitions de phase survenant dans l'alumine poreuse. La phase métastable qui, par ailleurs, a pu être visualisée par des mesures de diffraction de neutrons est attribuée à la phase K_s [113]. Finalement, à basse température, les phases K et K_s coexistent (1). Cette dernière phase métastable K_s se transforme en SmA qui recrystallise par la suite en K (2). Par la suite, la phase K fond dans la phase SmA à la température de 292 K (3). L'ensemble des transitions pour le 8CB confiné dans l'alumine poreuse est répertorié dans le tableau 3.9 suivant :

	K_s	K	SmA	N	I
T(°K)	285	292		313	
$\Delta H (\text{J.g}^{-1})$	14.7	30.5		1.10	

Figure 3.9 : Tableau représentant les résultats des températures et des enthalpies des différentes transitions relatives au 8CB confiné dans l'alumine obtenues par les mesures de calorimétrie (avec des rampes pour le refroidissement et le chauffage de 10 K.mn^{-1}).

3.2.2 Mesures par diffraction de neutrons (deux axes)

Les spectres de diffraction du 8CB confiné obtenus en utilisant le diffractomètre G6.1 sont présentés sur la figure 3.11. L'expérience s'est déroulée suivant le même procédé expérimental que pour le 8CB en volume, à savoir : en refroidissant doucement l'échantillon de 315 à 255 K avec une rampe de 1 K.mn⁻¹. Les spectres ont été enregistrés par la suite en réchauffant le système pour deux orientations distinctes des échantillons comme il est représenté sur la figure 3.10.

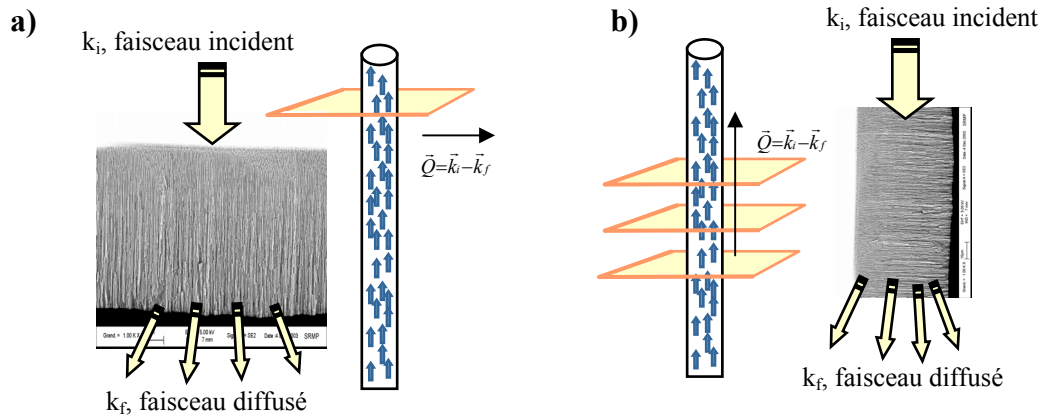


Figure 3.10 : Différentes configurations des échantillons testés par diffusion de neutrons. La première incidence a) correspond au cas où le faisceau incident arrive perpendiculairement à la surface de la membrane : incidence normale (i. n.). b) incidence rasante (i. r.) : le faisceau de neutrons arrive pratiquement parallèle à la surface.

Dans le cas où le faisceau de neutrons incidents arrive perpendiculairement à la surface de la membrane (incidence normale, figure 3.10 a)), le vecteur moment de transfert Q sondé est perpendiculaire à l'axe des pores. Par contre, pour l'incidence rasante (figure 3.10 b)), le vecteur moment de transfert est colinéaire à la direction de l'axe des nanocanaux. Ainsi, en jouant sur l'orientation des échantillons par rapport au faisceau de neutrons, il est possible d'estimer l'orientation des nanophases confinées.

Les spectres acquis suivant les deux types d'incidences sont montrés sur la figure 3.11.

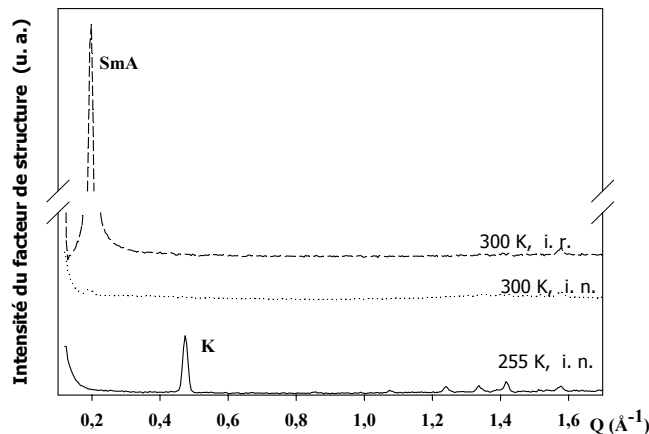


Figure 3.11 : Spectres de diffraction du 8CB confiné pour deux températures 255 K (phase K) et 300 K (phase SmA). Les spectres ont été acquis pour deux incidences : incidence rasante (i. r.) et incidence normale (i. n.) par rapport au faisceau de neutrons incidents.

Les spectres obtenus montrent le même comportement pour les faibles valeurs de moment de transfert avec une augmentation de l'intensité diffusée. Cet effet est attendu et

habituellement décrit par une loi de Porod et est dû à la morphologie de la matrice poreuse [108]. A 255 K en incidence normale, le spectre du 8CB confiné correspond à la phase stable cristalline K du 8CB avec un fort pic de Bragg à 0.48 \AA^{-1} et des pics de plus faible amplitude pour 1.15 , 1.35 , et 1.46 \AA^{-1} . En réchauffant l'échantillon, le 8CB confiné fond dans la phase SmA. A 300 K, la raie caractéristique de cette phase à 0.2 \AA^{-1} est seulement observée pour l'incidence rasante où dans cette configuration le vecteur moment de transfert sondé est parallèle à l'axe des nanocanaux. Pour l'incidence normale, les spectres montrent un bruit de fond incohérent sur lequel se distingue à peine le pic à 0.2 \AA^{-1} . Ce résultat permet d'indiquer l'organisation des couches smectiques préférentielle suivant l'axe des pores et souligne l'ancrage des molécules planaires par rapport à la surface interne des pores.

D'autre part, à plus basse température et en incidence rasante, nous avons constaté la phase K_s qui est caractérisée par un seul pic de Bragg à 0.25 \AA^{-1} . Les spectres obtenus pour des températures au dessous de la transition K-SmA sont représentés sur la figure 3.12.

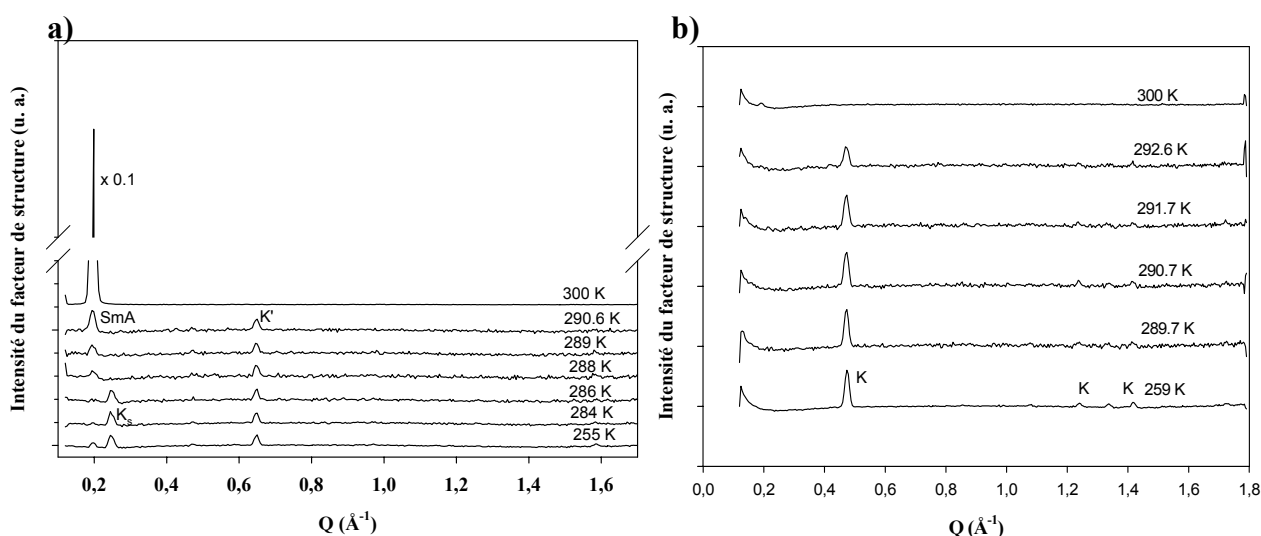


Figure 3.12 : Spectres de diffraction du 8CB confiné pour diverses températures en a) incidence rasante et b) en incidence normale.

Les spectres de la figure 3.12 a) présentent des intensités des pics de Bragg beaucoup plus faibles comparées à celles obtenues pour la raie de la phase SmA sous cette même incidence ou bien l'intensité des raies de la phase cristal K en incidence normale. Pour l'incidence rasante, le spectre à 255 K montre plusieurs pics de Bragg à 0.2 \AA^{-1} attribué à une fraction de l'échantillon gelé dans la phase SmA, un autre pic à 0.25 \AA^{-1} correspondant à la phase K_s et enfin une dernière raie à 0.65 \AA^{-1} reliée à la phase K' du 8CB. En réchauffant l'échantillon, la faible fraction de la phase SmA cristallise. A 288 K, nous pouvons observer que l'intensité de la raie à 0.25 \AA^{-1} disparaît, indiquant la fusion de la phase K_s dans la phase SmA où un pic à 0.2 \AA^{-1} apparaît. Pour l'ensemble du domaine en température testé, la raie à 0.65 \AA^{-1} reste de même intensité et disparaît aux mêmes valeurs de température que les raies de la phase K obtenues en incidence normale des échantillons. A plus haute température (300 K), un seul pic de Bragg très intense à 0.2 \AA^{-1} est constaté correspondant à la phase SmA.

En incidence normale, le spectre à 259 K montre un seul pic de Bragg à $Q=0.48 \text{ \AA}^{-1}$ relié à la phase cristalline stable K du 8CB. A la remontée, l'intensité de ce pic décroît signifiant la fusion de cette phase au profit d'une organisation smectique des molécules que dans l'autre incidence. A haute température, le spectre représente principalement de l'intensité incohérente diffuse.

La coexistence de deux phases cristallines (K et K_s) est en accord avec les expériences de DSC avec toutefois un léger décalage des températures qui peut s'interpréter par la différence d'environnement échantillon pour les deux expériences. En incidence normale, aucune signature de la phase K_s n'a pu être observée bien que le traitement thermique soit similaire pour les deux incidences. La phase K_s , caractérisée par un seul pic de Bragg à $Q=0.25 \text{ \AA}^{-1}$, n'a pu être observé qu'en incidence rasante, ce qui semble indiquer son orientation préférentielle suivant l'axe des pores. Cependant, au regard des faibles valeurs obtenues pour l'intensité de cette phase et de la simple utilisation d'un détecteur deux axes, l'emploi d'un détecteur XY est nécessaire pour répondre définitivement à l'orientation de cette phase métastable.

La séquence de phase du 8CB confiné est présentée sur la figure 3.13 et est similaire à celle du 8CB en volume avec toutefois l'existence d'une phase métastable K_s qui peut coexister avec la phase stable K au dessous de 286 K. Nous avons reporté l'intensité des raies de Bragg de chaque phase caractéristique du 8CB : SmA (0.2 \AA^{-1}), K (0.48 \AA^{-1} , et d'autres raies de Bragg) suivant la température sur le graphique 3.13. D'autre part, sur le même graphique, le domaine en température de la phase K_s (0.25 \AA^{-1}) est aussi représenté. Sur cette même figure sont mises de la même manière les intensités des raies de Bragg correspondant au 8CB en volume.

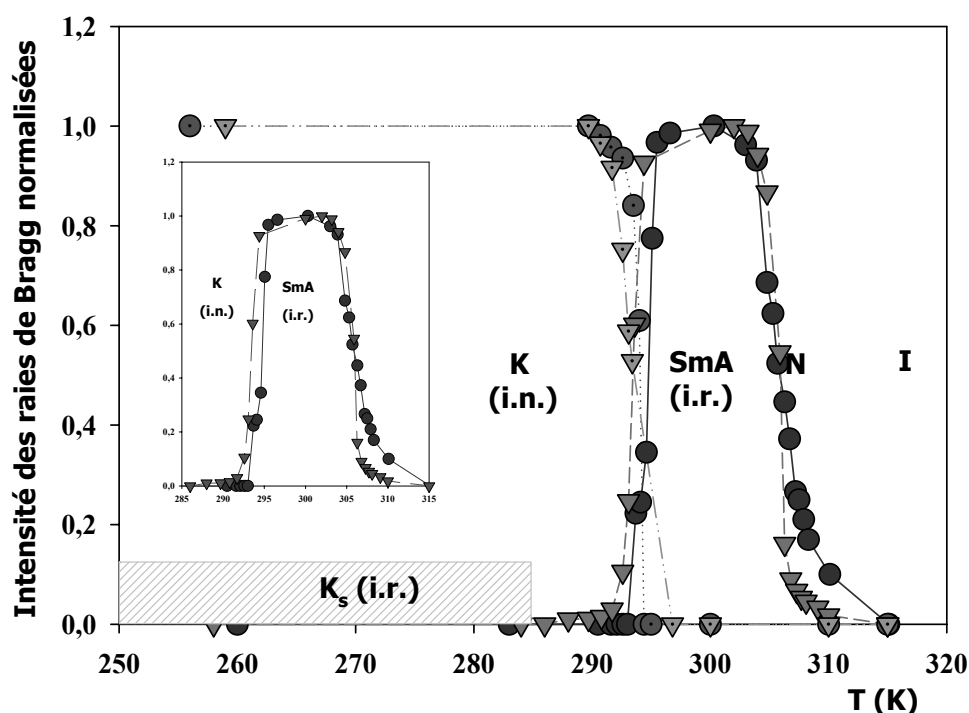


Figure 3.13 : Dépendance en température des intensités normalisées des réflexions de Bragg de la phase cristalline K (raie à 0.48 \AA^{-1}) et de la phase smectique A (0.2 \AA^{-1}) pour le 8CB en volume (ronds noirs, ligne continue) et pour le 8CB confiné dans l'alumine (triangles noirs, ligne hachurée). Le domaine en température de la phase K_s est aussi reporté. La figure insérée montre un zoom du domaine en température de la phase smectique pour les deux matériaux permettant de mettre en valeur les décalages en températures pour les températures de transition.

Ce diagramme permet une lecture simple de la séquence de phase des deux systèmes. Il est intéressant de noter le décalage systématique des températures de transition. Ce décalage systématique peut-être interprété comme une conséquence des effets de taille finie et d'interaction avec la surface liés au confinement et peuvent être évalués par la relation thermodynamique de Gibbs-Thomson. Cette équation est donnée par la relation [4] :

$$\Delta T = \frac{4\sigma_{\phi\beta}T}{(d\Delta H_f v)}$$

où $\sigma_{\phi\beta}$ est la tension de surface entre l'interface des deux phases intervenant dans la transition du premier ordre, T est la température de transition pour le système en volume, d , le diamètre des pores, ΔH_f correspond à l'enthalpie de la transition du système en volume et v à la densité du fluide confiné.

En considérant les valeurs pour le 8CB ($\sigma_{NI} \approx 0.3$ mN/m, $\Delta H_{NI} \approx 1.6 \times 10^{-21}$ N.m/M, $v \approx 18.12 \times 10^{27}$ M/m³ et $T_{NI} \approx 313,5$ K, avec M le nombre de molécules) et $d=280$ Å [57, 117], un décalage de 0,40 K est calculé pour la transition N-I, qui est en accord avec les mesures présentées précédemment. Finotello *et al.* [6] ont, de même, utilisé cette relation pour rendre compte de l'abaissement de la température de transition N-I dans le cas du 5CB confiné des alumines poreuses dont le diamètre des pores est centré sur 1080 Å (diamètre des pores trois fois plus gros que dans le cadre de notre étude). La différence entre la température de transition N-I du 5CB en volume et du système confiné était de 0,16 K, soit trois fois moins importante que celle obtenue dans notre cas pour le 8CB confiné dans des alumines poreuses présentant un diamètre des pores centré sur 280 Å.

Pour la transition K-SmA, la valeur de la différence de la tension de surface entre la phase smectique et cristal n'est pas connue. Cependant, il est intéressant de constater que dans le cas de liquide simple comme le benzène ou l'heptane, les valeurs de différence de tension de surface entre phase cristal et liquide et de tension de surface du liquide sont du même ordre de grandeur proche de la vingtaine de mN.m⁻¹ [30, 118]. Le 8CB est constitué chimiquement de cycles aromatiques, d'une chaîne d'alcane et d'une fonction cyano, proche des molécules organiques précédentes, nous approximations que la valeur de la différence obtenue pour la tension de surface entre le cristal et la phase smectique est aussi du même ordre de grandeur que celle de la tension de surface du 8CB en phase smectique déterminée par rapport à l'air. Ainsi, en prenant comme valeurs ($\sigma_{KSmA} \approx 30$ mN/m, $\Delta H_{KSmA} \approx 4.2 \times 10^{-20}$ N.m/M, $v \approx 18.12 \times 10^{27}$ M/m³ et $T_{KSmA} \approx 294.4$ K, avec M le nombre de molécules) et $d=280$ Å [57, 117], un décalage de 2,3 K est calculé pour la transition K-SmA qui rend bien compte de l'abaissement de la température de transition par rapport au 8CB en volume.

3.2.3 Mesures par diffraction de neutrons aux petits angles

Avec l'organisation unidirectionnelle de l'ensemble des nanocanaux d'alumine, nous évitons tous les problèmes de moyenne de poudre auxquels nous serions confrontés par l'emploi de matrices poreuses comme des verres poreux de silice par exemple. Ainsi, en jouant sur l'orientation des matériaux de la même façon que nous l'avons présenté précédemment, l'anisotropie des textures macroscopiques pourra être atteinte directement en utilisant des détecteurs XY.

Le cliché de diffraction à petits angles en employant le diffractomètre PAXY du LLB du 8CB confiné dans l'alumine en phase smectique est montré sur la figure 3.14.

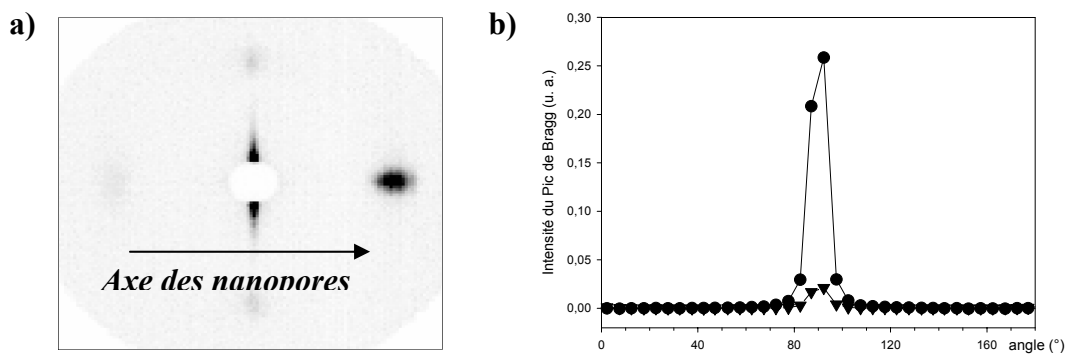


Figure 3.14 : a) Cliché de diffraction de neutrons à petits angles par l'utilisation du diffractomètre PAXY du 8CB en phase smectique à 300 K. b) Distribution angulaire de la raie de Bragg SmA du 8CB orienté par un champ magnétique de 0.6 T (ronds noirs, ligne pleine) et de la phase smectique A confinée dans l'alumine (triangles noirs, ligne hachurée).

Le cliché présenté montre le parfait alignement de l'ordre translationnel des couches smectiques suivant l'axe des nanopores. La distribution de l'orientation des couches smectiques le long des nanocanaux avec comme largeur à demi-hauteur $\leq 10^\circ$ est identique au 8CB en volume orienté par un champ magnétique extérieur de 0.6 T pour la température de 300 K (figure 3.13 b)).

Finotello *et al.* [6] ont souligné l'ancrage planaire des molécules de 8CB pour expliquer la forte réduction d'enthalpie de transition N-SmA dans des anopores non traités de 1000 Å. Dans cette configuration, compte tenu des fortes valeurs d'ancrage des molécules avec la surface et du fort rapport surface sur volume en confinement qui donne un rôle privilégié aux effets de surface, une faible partie des molécules, celles situées au centre des pores, participent à la transition. Cet effet d'orientation des molécules a été aussi observé par des mesures de susceptibilité diélectrique sur du 5CB confiné dans divers anopores où les auteurs concluaient sur l'excellente orientation des molécules en confinement et proposaient l'utilisation des membranes d'alumine comme un moyen alternatif pour orienter des cristaux liquides sans l'ajout de champs magnétiques ou électriques externes [55].

Dans le cas de notre étude, les membranes d'alumine utilisées ont un diamètre centré sur 280 Å où un effet de confinement plus important peut-être envisagé. L'orientation des molécules suivant l'axe préférentiel des nanocanaux montre le couplage indéniable qui existe entre l'anisotropie des phases du 8CB et la forme cylindrique des pores. L'effet de confinement, par rapport aux précédentes études pour des pores plus grands, se reflète par un abaissement légèrement supérieur des transitions de phase et surtout la création d'une nouvelle phase. Cette dernière phase K_s , qui a pu être aussi observée dans des aérogels et est caractérisée par un seul pic de Bragg, coexiste avec la phase K à basse température et est métastable par rapport à celle-ci.

3.3 Diagramme de phase du 8CB confiné dans le silicium poreux

Le volume poreux d'un échantillon de silicium poreux est d'environ 4 μL . Les mesures effectuées sur le système 8CB dans le silicium poreux par calorimétrie n'ont pas permis de rendre compte de la séquence de phase du cristal liquide confiné. Dans cette partie, le diagramme de phase du 8CB a pu être décrit à partir des mesures de diffraction de neutrons. La diffusion Raman a d'autre part été employée pour caractériser ce système en focalisant l'étude sur la forme de la raie relative à la vibration des liaisons CN pour les phases cristallines à basse température.

3.3.1 Mesures par diffraction de neutrons

Les spectres de diffraction obtenus en incidence rasante du 8CB confiné dans le silicium poreux sont présentés sur la figure 3.15. Les spectres dans l'autre incidence, non présentés ici, sont décrits par de la diffusion incohérente. Ce résultat nous renseigne sur l'orientation des phases qui sont majoritairement orientées suivant l'axe des nanopores. La figure 3.15 a) montre les spectres de diffraction pour plusieurs températures en refroidissant lentement le système (rampe de 1 K.mn^{-1}) de 315 à 180 K tandis que la figure 3.15 b) correspondant au réchauffement à la même vitesse.

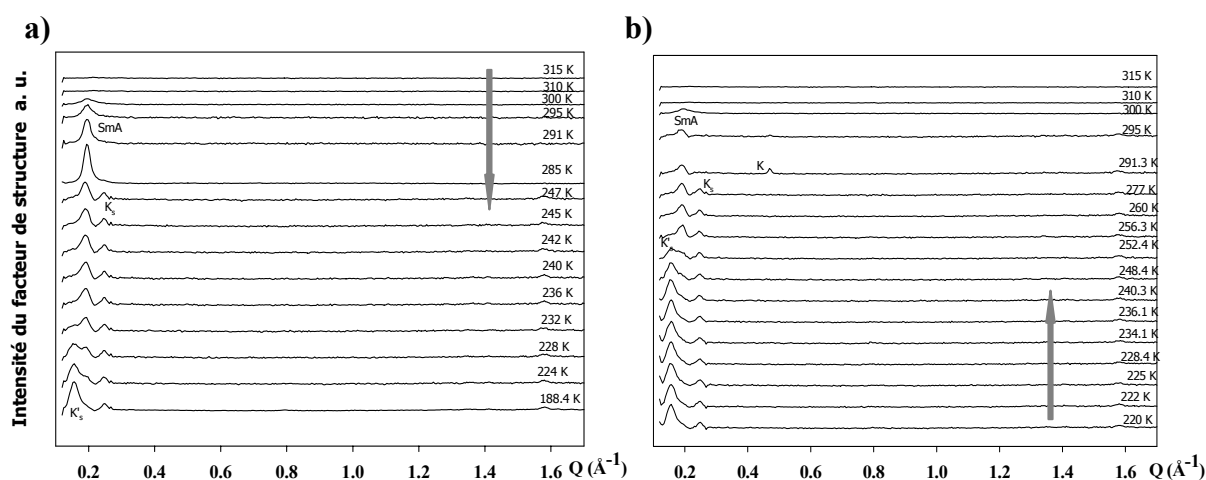


Figure 3.15 : Spectres de diffraction obtenus en incidence rasante pour le 8CB confiné dans le silicium poreux. De haut en bas a), les échantillons ont été lentement refroidis de la phase isotrope à 188.4 K et b) ensuite réchauffés jusqu'à la phase isotrope.

Les spectres du 8CB dans le silicium présentent des différences par rapport à ceux obtenus pour le 8CB en volume et confiné dans l'alumine. Pour la descente en température, et la zone en température comprise entre 300 et 250 K, les spectres de diffraction présentent une seule raie de Bragg à 0.2 Å^{-1} correspondant à une phase smectique. Cette phase smectique est particulière dans le sens où son ordre n'est plus qu'à courte portée et résulte de la compétition entre le désordre d'ancrage aléatoire (désordre gelé) des molécules et l'élasticité des couches smectiques qui évolue suivant la température. Les caractéristiques physiques de cette phase font l'objet d'un chapitre (chapitre 4 suivant) concernant le rôle du désordre gelé sur une

transition continue et ici nous concentrons notre étude sur les différentes phases du 8CB qui existent dans le silicium poreux. Au dessous de 250 K, nous pouvons observer une diminution de l'intensité du pic de Bragg de la phase smectique. Simultanément, un pic de Bragg à 0.25 \AA^{-1} relatif à la phase K_s croit. Ensuite, nous pouvons constater la coexistence de ces deux phases jusqu'à une température de 228 K. A cette température, l'intensité du pic de Bragg de la phase smectique diminue au profit d'un nouveau pic de Bragg qui existe à 0.15 \AA^{-1} et attribué à une nouvelle phase cristalline métastable identifiée dans la littérature K'_s [113, 114]. La complète transition de la phase smectique est effectuée à 220 K. Pour les plus basses températures, les spectres montrent deux pics de Bragg situés à 0.15 et 0.25 \AA^{-1} correspondant aux deux phases cristallines métastables K_s et K'_s . Aucune autres réflexions de Bragg n'ont été trouvées sur l'ensemble des orientations testées.

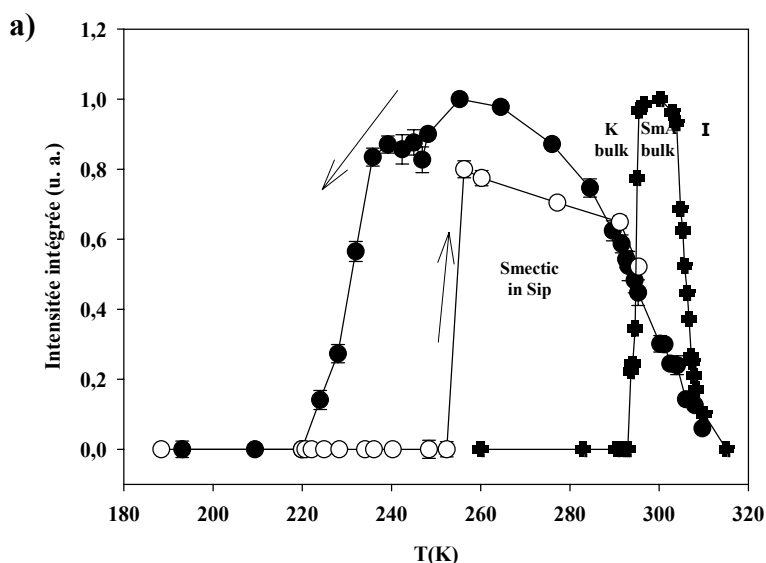
Pour le réchauffement exposé sur la figure 3.15 b), le comportement des phases est sensiblement différent. La phase K'_s fond à la température de 255 K dans la phase smectique. Il est intéressant de noter l'hystérésis en température de cette transition. Au contraire, l'intensité de la raie de la phase K_s reste stable et cette phase est présente jusqu'à une température comprise entre 277 et 291.3 K. Pour cette dernière température à 291.3 K, nous notons l'existence d'un pic de Bragg à $Q=0.48 \text{ \AA}^{-1}$ attribué à la phase K. Ceci semble indiquer que la phase K_s transite ici directement dans la phase K. Celle-ci disparaît finalement à 293 K, en fondant dans la phase SmA.

Le domaine d'existence de l'ordre de 50 K de la phase smectique à courte portée implique un fort décalage des températures de transition des phases cristallines K_s et K'_s . Les raies de diffraction pour l'ensemble des phases apparaissent plus larges que la résolution du diffractomètre G6.1. Tant que cette observation est vérifiée, aucune déconvolution de la fonction de résolution du spectromètre n'est effectuée et nous proposons d'utiliser une simple Lorentzienne pour accorder nos données expérimentales. La fonction pour ajuster nos résultats s'écrit sous la forme :

$$I(q) = \frac{I_o}{1 + [\xi(q - q_o)]^2}$$

où I_o correspond à l'intensité de la raie de Bragg à la valeur de moment de transfert q_o , et ξ est la longueur de corrélation des phases. Les accords entre ajustements et données sont suffisamment satisfaisants pour obtenir les informations relatives à l'intensité et la largeur des pics.

La figure 3.16 représente les intensités intégrées normalisées (intégration suivant Q) de l'ensemble des phases précédemment énoncées.



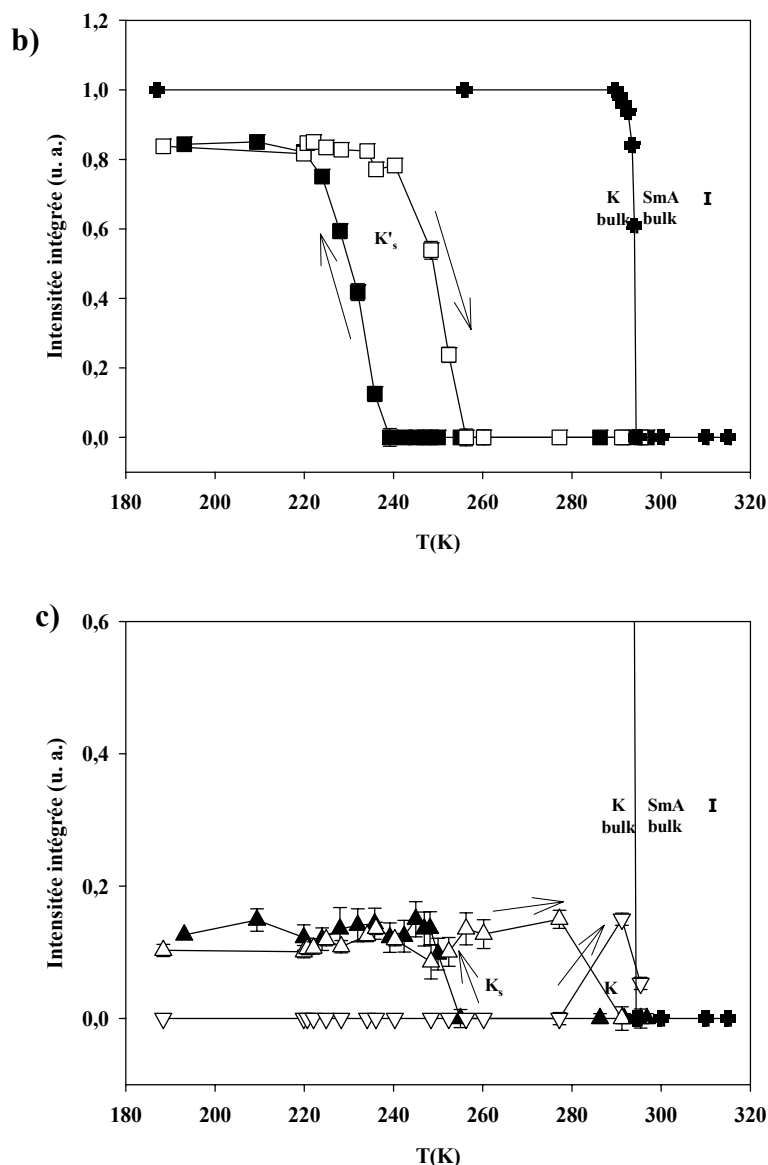


Figure 3.16 : Diagramme de phase du 8CB en volume et du 8CB confiné dans le silicium poreux. a) Dépendance en température de l'intensité intégrée normalisée de la raie de Bragg SmA pour le 8CB en volume (croix noire, ligne), est ajoutée sur ce même graphique, l'intensité intégrée normalisée de la phase smectique dans le silicium poreux pour le refroidissement (rond noir, ligne) et au réchauffement (rond blanc, ligne). b) Dépendance en température de l'intensité intégrée normalisée de la phase K du 8CB en volume (croix noire, ligne) et de la phase K's au refroidissement (carré noir, ligne) et au réchauffement (carré blanc, ligne). c) Dépendance en température de l'intensité intégrée normalisée de la phase K du 8CB en volume (croix noire, ligne) et de la phase Ks au refroidissement (triangle noir, ligne) et au réchauffement (triangle blanc, ligne) et de la phase K (triangle bas blanc, ligne) du 8CB confiné. Les flèches permettent le suivi du traitement thermique effectué et mettent en avant les hystérésis pour les transitions.

Les trois graphiques de la figure 3.16 constituent un diagramme synthétique des transitions de phase du 8CB confiné dans le silicium poreux. Sur la figure 3.16 a), le domaine d'existence en température de la phase smectique A du 8CB en volume est ajoutée à celui de la phase smectique dans le silicium poreux. Ce dernier est extrêmement large et subsiste jusqu'à 50 K au-dessous de la transition du matériau en volume K-SmA. Le palier de l'intensité intégrée normalisée entre 248 et 240 K nous permet d'évaluer distinctement la proportion de molécules qui cristallise suivant la phase K_s. Nous estimons à environ 15 % les molécules smectiques qui transitent. La figure 3.16 b) montre les intensités intégrées de la phase K's et la

phase K du 8CB en volume. Nous pouvons remarquer la forte hystérèse en température de la transition K'_s -Smectique où 85 % des molécules de l'échantillon sont impliquées. La dernière figure 3.16 c) montre la dépendance en température de la phase K_s , K pour le 8CB confiné et en volume. Entre 277 et 291 K, nous observons la disparition de la phase K_s qui transite pour une température proche du cas de l'alumine à savoir 285 K. Dans tous les cas, cette phase recrystallise sous la forme stable K de la phase cristalline du 8CB. Cette dernière phase fond par la suite à des valeurs proches de la transition de fusion du matériau en volume.

D'autre part, les données extraites du traitement mathématique permettent de représenter les longueurs de corrélation de chaque phase en fonction de la température. Ces longueurs sont retranscrites sur la figure 3.17 suivante.

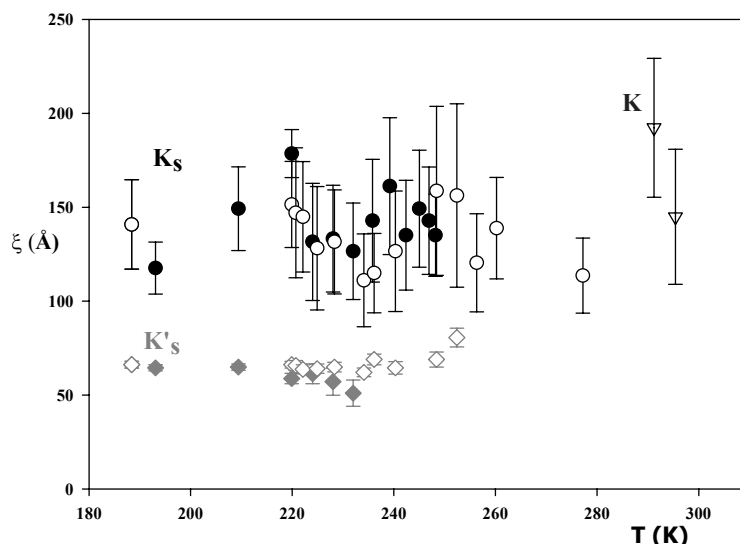


Figure 3.17 : Dépendance en température des longueurs de corrélation pour les différentes phases cristallines du 8CB dans le silicium poreux. La longueur de corrélation de la phase K'_s est symbolisée par l'utilisation de losanges noirs pour le refroidissement et blancs pour le réchauffement. Pour la phase K_s , les longueurs sont en ronds noirs pour le refroidissement et blancs pour la montée en température. La phase K est en triangle blanc.

Les longueurs de corrélation obtenues sur la figure 3.17 sont celles suivant l'axe des nanopores. Les longueurs de corrélations ainsi que le traitement spécifique de la phase smectique sont exposés par la suite dans le chapitre suivant. La longueur de corrélation de la phase K'_s est en moyenne de l'ordre de 65 Å et semble être constante suivant la température. Cette longueur de corrélation est deux fois moins importante que celles de la phase K_s et de la phase K.

Bien que les longueurs de corrélation testées soient suivant l'axe majeur des pores, les limitations de la taille des domaines peuvent être reliées au diamètre des pores. Autrement dit, les longueurs de corrélation parallèles (suivant l'axe des pores) s'arrêteront de croître lorsque les longueurs de corrélations perpendiculaires des domaines seront bloquées par la restriction géométrique imposée par le diamètre des pores. Ainsi, suivant les valeurs de la taille des domaines des phases, il est tentant d'énoncer certaines hypothèses quant à la localisation des différentes phases. Les phases K_s et K présentent en milieu confiné les mêmes longueurs de corrélation et peuvent se situer dans les pores les plus larges tandis que la phase K'_s semble être présente dans un confinement plus marqué. Ce résultat est consistant à de récents résultats [113, 114] obtenus dans le cadre du 8CB confiné dans des verres poreux de silice où les auteurs ont observé tout d'abord la phase K_s alors que la phase K'_s n'apparaît que pour les pores les plus petits (diamètre inférieur à 100 Å).

3.3.2 Identification des phases cristallines par diffusion Raman

Les mesures sur le polymorphisme cristallin du 8CB par diffusion Raman ont été menées par plusieurs groupes [90, 114, 119, 120]. Rothschild *et al.* [119] ont ainsi étudié en détails par cette technique l'arrangement des phases métastables que présente le 8CB en volume sous l'effet de trempes thermiques. Récemment, Fehr *et al.* ont étudié par la même technique l'effet du confinement sur le polymorphisme du 8CB à basse température [113, 114]. Ces auteurs ont pu d'après la forme particulière de la bande de vibration de la liaison CN et en confrontant leurs résultats de diffraction par diffusion de neutrons assigner à quelles fréquences correspondent les phases cristallines.

Dans ce paragraphe, nous exposons nos résultats par diffusion Raman obtenus pour le 8CB confiné dans un échantillon de silice poreuse. Les spectres se restreindront à présenter la raie CN à basse température et à la température ambiante. L'ensemble de ces résultats est illustré sur la figure 3.18.

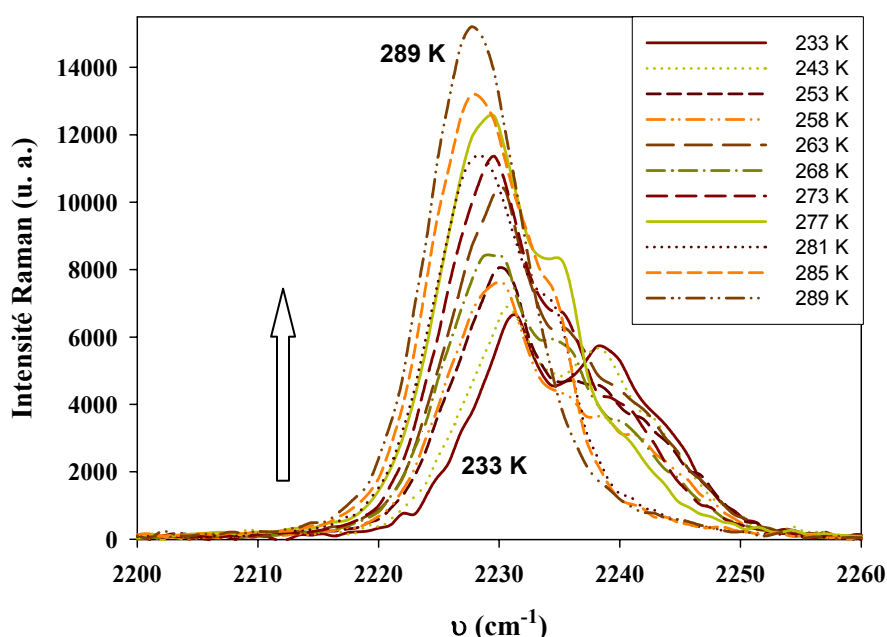


Figure 3.18 : Spectres Raman pour le 8CB confiné dans de la silice poreuse de 233 à 289 K.

Les spectres obtenus à basse température sont relativement différents de ceux obtenus pour le 8CB en volume en phase cristalline K (figure 3.6). A basse température, de 233 à 243 K, nous pouvons distinguer 3 composantes constituant la raie de vibration CN comme il est représenté sur la figure 3.19.

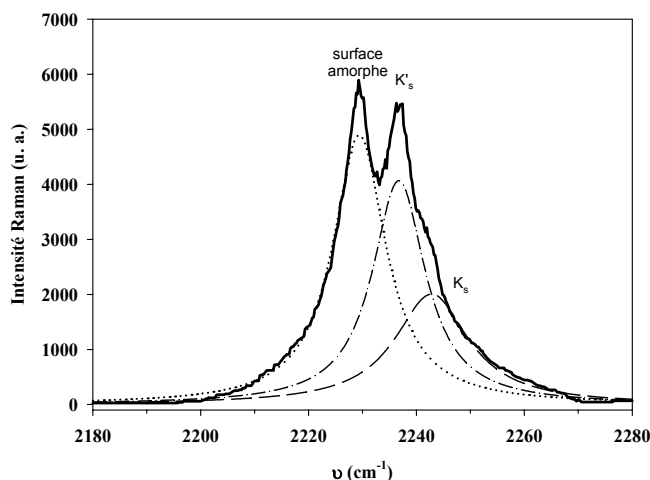


Figure 3.19 : Ajustements effectués pour le 8CB confiné à la température de 233 K. Le mode de vibration de la liaison CN peut se décomposer en 3 composantes distinctes à 2227, 2238 et 2244 cm^{-1} .

La figure 3.19 montre l'affinement effectué pour la température de 233 K où trois composantes sont nécessaires pour rendre compte des résultats expérimentaux. Ces composantes justifient la coexistence de phases pour les basses températures. En corrélant les travaux effectués par Fehr *et al.* [113, 114] sur l'attribution des phases métastables, l'assignation des composantes constituant le mode de vibration à chaque phase préalablement identifiée par diffraction de neutrons. Cependant, la bande de vibration CN montre un environnement local des molécules et en conditions de confinement où les effets de surface sont prépondérants, il est possible de sonder diverses configurations d'arrangements des molécules et de donner des spectres relativement difficiles à interpréter. Dans le cas de ce travail, nous tâcherons de décrire l'évolution des spectres suivant la température. A basse température, trois raies peuvent être identifiées à 2227, 2238 et 2244 cm^{-1} correspondant à trois arrangements distincts des molécules. Les deux composantes à plus haute fréquence, à 2238 et 2244 cm^{-1} peuvent correspondre aux phases K'_s et K_s respectivement. La dernière organisation des molécules peut-être due à des molécules interagissant avec la surface et dont l'arrangement ne permet pas une formation cristalline mais plutôt un domaine amorphe (composante à 2227 cm^{-1}).

En réchauffant l'échantillon, il est intéressant de noter dans un premier temps, que la première composante rendant compte de la couche amorphe présente une position en fréquence qui n'évolue pas suivant la température. A 253 K, l'intensité de la deuxième composante chute brutalement et les spectres obtenus montrent une raie bien définie élargie avec deux épaulements (figure 3.18). Dans cette zone de température, par diffusion de neutrons, nous avons constaté la fusion de la phase K'_s qui peut expliquer le changement des spectres Raman. Cette description des spectres est conservée jusqu'à 281 K. A cette dernière température, la troisième composante n'existe plus et peut s'interpréter, en se basant sur nos données de diffusion de neutrons, à la fusion de la phase K_s . A 281 et à 285 K, les spectres montrent une raie principale munie d'un épaulement et doit sûrement correspondre à un mélange de phase. A plus haute température, au dessus de 289 K, les spectres sont décrits par une seule composante proche de 2227 cm^{-1} reflétant l'organisation smectique des molécules.

3.3.3 Bilan des résultats et diagramme de phase du 8CB dans le silicium poreux

L'objectif de ce paragraphe est de synthétiser les divers résultats obtenus par les deux techniques qui ont permis de connaître la séquence de phase du 8CB confiné. La diffusion Raman permet d'obtenir une signature de l'évolution de l'environnement local des molécules. La diffraction de neutrons caractérise la structure périodique à moyen et longue portée. Ces deux approches complémentaires convergent vers la séquence de phase suivante :

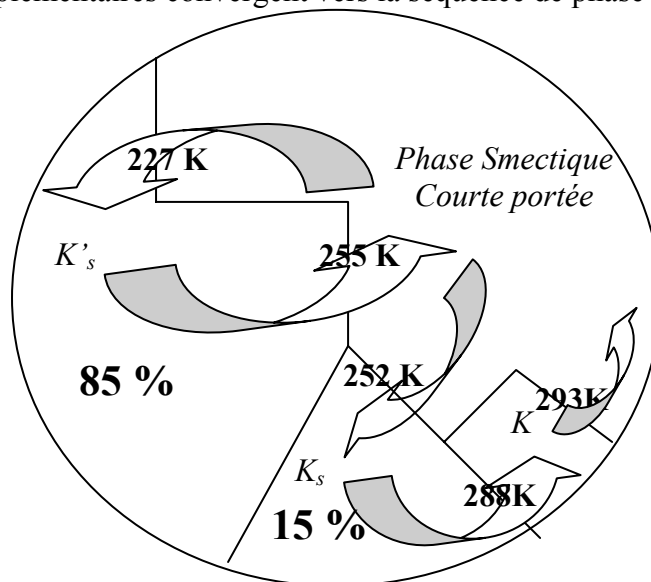


Figure 3.20 : Résumé de l'ensemble des transitions de phase qui se produit dans le silicium poreux.

Le domaine d'existence de la phase smectique à courte portée de l'ordre de 50 K est lié à un abaissement considérable de la cristallisation des molécules de 8CB. La cristallisation du 8CB dans le silicium poreux peut conduire à deux phases qui ont été caractérisées par la diffraction de neutrons et se distinguent de la phase cristalline stable observée pour le 8CB en volume (K) : les phases K_s et K'_s . De même, en diffusion Raman, à basse température, les spectres sont décrits par trois composantes distinctes relatives à une organisation des molécules correspondant aux phases K_s , K'_s et à une dernière organisation d'une couche amorphe située à la paroi des pores. La phase K'_s , représentant 85 % de l'échantillon, retransite vers 255 K, à la remontée en température en cette même phase smectique à courte portée. Par contre, le comportement de la phase K_s est différent et semble être similaire à celui obtenu pour le 8CB confiné dans l'alumine poreuse. En effet, en réchauffant, les molécules dans la phase K_s se réorganisent dans la phase stable K du 8CB de la même façon que pour l'alumine. Ensuite, en chauffant, la phase cristalline K du 8CB fond à 293 K dans la phase smectique à courte portée. L'origine de cette phase smectique à courte portée est due à l'organisation particulière des pores et est interprétée dans le cadre de théorie de désordre gelé dans le chapitre 4 suivant.

3.4 Comparaison entre les deux matrices

La séquence de phase du 8CB confiné dans l'alumine est la même que celle du matériau en volume. Les transitions sont faiblement décalées en température, effet résultant des interactions avec la surface. L'ordre de grandeur de l'abaissement des températures de transition tant pour la transition N-I que la transition K-SmA (1^{er} ordre) peut être décrit par la relation thermodynamique de Gibbs-Thomson.

D'autre part, la diffraction de neutrons aux petits angles montrent l'organisation des molécules suivant l'axe des pores qui reflète l'étroit couplage existant entre l'anisotropie des phases mésomorphes confinées et la forme topologique fortement unidirectionnelle des pores.

Dans le cas du silicium, le diagramme de phase est complètement modifié. Les résultats obtenus par la diffraction de neutrons montrent qu'une phase smectique existe sur un large domaine en température de l'ordre de 50 K et mettent en évidence deux phases cristallines, caractérisés par un seul pic de Bragg, non présentes pour le 8CB en volume. La profonde modification du diagramme de phase dans ce matériau est due aux effets de surface. Le décalage des températures de transition ne peut s'expliquer dans le silicium poreux par un simple effet de surface de type effet de Gibbs-Thomson mais à relier au fort désordre de surface qui perturbe le cristal liquide confiné. La structure interne de la paroi des pores, est en effet extrêmement désordonnée sur une échelle de l'ordre nm, dont la principale conséquence est la mise en ordre progressive du phase smectique dont l'ordre n'est plus qu'à courte portée comme il est expliqué en détails dans le chapitre 4.

Néanmoins, les spectres obtenus en incidence normale montrent que de la diffusion incohérente. Ceci résultat indique la préférentielle orientation des phases nanoconfinées suivant l'axe des nanopores, résultat qui a été confirmé par des clichés de diffraction aux petits angles de la phase smectique confiné (chapitre 4). Malgré le désordre interne conduisant à une rugosité de surface relativement élevée, l'orientation des molécules est parallèle à l'axe des nanopores, c'est un effet qui doit être relié à la forme fortement unidirectionnelle des pores.

Les effets de surface perturbent radicalement le diagramme de phase du 8CB confiné dans le silicium poreux. La mise en évidence de désordre implique l'existence d'une phase smectique à courte portée qui existe sur un large domaine en température. Pour même diamètre moyen des pores, le 8CB confiné dans l'alumine poreuse montre la même séquence de phase avec un faible décalage des températures de transition. Par contre, l'orientation des phases confinées qui est suivant l'axe des nanocanaux est à relier à la forme fortement unidirectionnelle des nanopores.

Chapitre 4

Chapitre 4

Effets du désordre gelé sur les propriétés physiques du 8CB

L'étude de la transition N-SmA des cristaux liquides en géométrie poreuse a connu récemment un regain d'intérêt [34]. En effet, le confinement offre l'opportunité d'aborder des questions d'ordre fondamental comme l'influence des effets de surface (nature chimique, morphologie...) de la matrice poreuse sur les propriétés physiques du liquide confiné. Dans cette approche, l'effet du désordre gelé sur une transition continue avec brisure de symétrie présente un intérêt tout particulier. Les matériaux smectiques sont élastiquement mous et peuvent directement se coupler avec la surface de la matrice poreuse. Les phases smectiques confinées dans des aérogels sont maintenant reconnues comme systèmes modèles [121]. Un deuxième système expérimental pour étudier l'effet du désordre gelé sur une phase smectique est le mélange cristal liquide-aérosils [35].

Les principaux résultats obtenus pour ces deux systèmes ont été effectués par des analyses d'échelle résultant d'expériences de diffusion RX et de mesures de calorimétrie. Des comportements généraux et communs ont été observés pour ces deux systèmes bien qu'il reste encore quelques différences. L'observation la plus marquée est l'absence d'une vraie transition SmA-N qui est remplacée par une graduelle mise en ordre d'une phase smectique d'ordre à courte portée. Ce résultat confirme la prédiction théorique générale qu'une transition continue avec brisure de symétrie est instable en présence de faibles désordres aléatoires gelés. Une analyse théorique détaillée relative aux effets du désordre sur la stabilité d'une phase smectique à basse température a été récemment développée par Radzihovsky *et al.* [40]. Celle-ci s'accorde bien aux données expérimentales pour le cas des aérogels mais la situation est sensiblement différente pour les aérosils où des anomalies ont été constatées.

La morphologie des aérosils et des aérogels décrite dans le chapitre 1.A montre une structure désordonnée à longue distance et est spatialement isotrope. Ceci mène à un champ spatial aléatoire et homogène qui se couple directement avec l'ordre smectique et nématique. L'objectif actuel est d'employer des milieux aléatoires anisotropes qui peuvent donner des perspectives théoriques intéressantes [40, 71]. En effet, une meilleure compréhension des effets du désordre, induit par les géométries poreuses, pourra être faite en évaluant l'importance du couplage des champs aléatoires et les différents paramètres d'ordre du cristal liquide étudié. Des milieux aléatoires homogènes anisotropes peuvent être synthétisés pour le cas des aérosils et ont déjà montré leur faisabilité pour distinguer la prépondérance du couplage entre le désordre et les ordres nématique et smectique. Nous avons pour notre part utilisé le silicium poreux comme matrice anisotrope pour induire des champs aléatoires et étudier leur influence sur la transition N-SmA du 8CB.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons les différentes approches théoriques développées pour comprendre l'effet du désordre en décrivant plus en détails la théorie de Radzihovsky [40].

Ensuite, les résultats expérimentaux de diffraction de neutrons de la phase smectique du 8CB confiné dans le silicium poreux sont exposés. Il est présenté une analyse détaillée de la forme particulière de la raie de diffraction de la phase smectique suivie de l'exploitation des diverses grandeurs obtenues par ce traitement.

La partie suivante de ce chapitre concerne le paramètre d'ordre orientationnel des molécules qui a pu être identifié par deux techniques complémentaires : la spectroscopie microRaman et l'ellipsométrie spectroscopique.

Enfin, nous terminons ce chapitre par l'influence de la nature chimique de la paroi de la matrice sur le 8CB en discutant de manière approfondie de la compétition entre la basse dimensionnalité de la matrice poreuse et la nature de l'ancrage, qui finalement joue un rôle subordonné sur l'orientation des nanophases et des transitions du fait de la profonde nature désordonnée de la paroi des pores.

4.1 Théories de champs aléatoires

Dans ce paragraphe, nous exposons ici la récente théorie développée par Radzihovsky et Toner [40] pour comprendre le comportement des systèmes : cristaux liquides et aérogels (présentés au chapitre 1.A et permettent d'introduire un faible désordre) et de l'éventuelle transition de verre de Bragg smectique attendue dans ce cas par analogie à d'autres systèmes.

Dans ce modèle, en plus du terme de l'énergie libre de De Gennes [74] décrivant la transition SmA-N (chapitre 1.B), l'énergie libre du système s'exprime avec un terme représentant le désordre introduit et s'écrit :

$$F_d = -[g(r) \cdot s(r)]^2 - \text{Re}[U(r)\psi(r)]$$

où $U(r)$ correspond au potentiel aléatoire gelé et $g(r)$ est le champ aléatoire gelé. Le premier terme $g(r)$ contribue au désordre aléatoire d'orientation (Δ_h) et le dernier $U(r)$ constitue le désordre aléatoire de position (Δ_v).

Le modèle complémentaire élastique, qui, loin de la température de transition T_{NA} en phase smectique, peut-être obtenu du modèle précédent de Landau-De Gennes sur des échelles de longueur grandes, exprime la densité d'énergie en termes de compression et aussi des constantes élastiques de compression (B) et de courbure (K) des couches smectiques.

Les propriétés élastiques des cristaux liquides sont significativement modifiées en présence de désordre gelé, dont la principale constatation est une modification de la forme de la raie de Bragg smectique et une croissance de la longueur de corrélation des domaines smectiques, suivant la température. Les constantes élastiques B et K des couches smectiques, sont trouvées pour être des fonctions du moment de transfert Q.

La connection entre la théorie et l'expérience est faite par l'expression de la longueur de corrélation qui est proportionnelle à la densité de désordre et le module effectif de compression des couches B(T).

$$\xi(T) \approx \Delta_h^{-1} B(T)^{\frac{1}{\Gamma}}$$

avec Γ un exposant critique qui rend compte des perturbations éventuelles d'élasticité des couches et vaut un dans le cadre de notre étude comme il a pu être constaté expérimentalement [122]. Les domaines smectiques créés sont limités à l'échelle de $\xi(T)$ pour une densité de désordre fixée par la morphologie de la matrice et B(T) est le module effectif de compression des couches smectiques du cristal liquide. Ainsi, l'évolution de B(T) est primordiale puisque c'est le paramètre responsable de la taille des domaines créés. Plus B(T) est important, plus les couches sont rigides, ce qui entraîne une augmentation de $\xi(T)$. Cette croissance limitée de la compétition avec l'effet de désordre gelé quantifié par le terme Δ_h .

Un autre aspect intéressant est que le profil de la raie du pic de Bragg smectique est aussi particulièrement affecté par les effets du désordre et diffère d'une simple Lorentzienne classique en une somme de deux fonctions Lorentzienne plus complexe :

$$S(Q) = \frac{\sigma_1}{1 + (q_{\parallel} - q_0)^2 \xi_{\parallel}^2 + q_{\perp}^2 \xi_{\perp}^2 + c q_{\perp}^4 \xi_{\perp}^4} + \frac{a_2 (\xi_{\parallel} \xi_{\perp}^2)}{[1 + (q_{\parallel} - q_0)^2 \xi_{\parallel}^2 + q_{\perp}^2 \xi_{\perp}^2 + c q_{\perp}^4 \xi_{\perp}^4]^2}$$

Le premier terme est dû aux fluctuations thermiques, tandis que le second révèle les effets du désordre gelé. ξ_{\parallel} et ξ_{\perp} sont les longueurs de corrélation smectique dans les directions parallèles et perpendiculaires au transfert de moment smectique q_0 . Le terme c est un paramètre empirique qui dépend essentiellement de la nature du cristal liquide.

Les auteurs [40] prévoient, d'autre part, qu'en présence de désordre gelé, le système peut transiter en une phase smectique vitreuse dite : verre de Bragg smectique dont les propriétés élastiques diffèrent d'une phase smectique classique. Bellini *et al.* [34] soulignent dans leur étude expérimentale du 8CB confiné dans les aérogels la possible dynamique vitreuse du 8CB confiné. L'observation de la phase smectique à verre de Bragg n'a pu être encore clairement démontré et reste un sujet encore totalement ouvert. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé le développement théorique expliqué par Radzihovsky *et al.* [40] pour rendre compte les effets du désordre gelé sur la transition continue SmA-N dans le cadre d'un fort désordre.

4.2 Identification du désordre gelé dans le silicium poreux

4.2.1 Résultats obtenus par diffraction de neutrons

Les expériences de diffraction de neutrons ont été réalisées en utilisant le spectromètre G6.1. Les spectres obtenus pour le domaine en température compris entre 310 et 255 K sont présentés sur la figure 4.1.

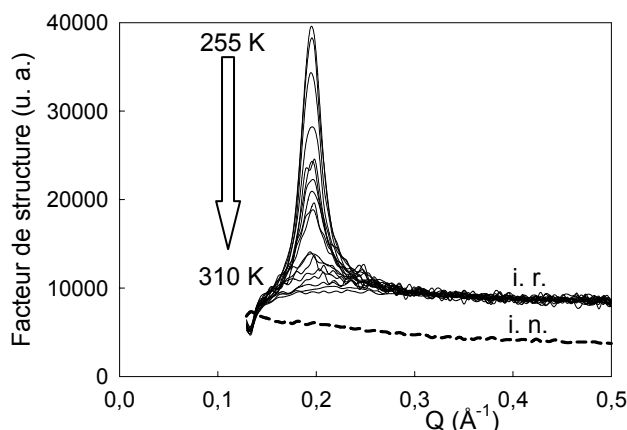


Figure 4.1 : Croissance progressive suivant la température du pic de Bragg de la phase smectique du facteur de structure du 8CB confiné dans le silicium poreux. Le domaine en température est compris entre 310 et 255 K. Ces spectres ont été obtenus en incidence rasante. Aucun pic de Bragg smectique n'a pu être observé dans la deuxième configuration testée (représentée en ligne pointillée). Ce résultat montre le préférentiel alignement de la phase suivant l'axe des canaux.

Au dessous de la transition N-SmA du 8CB en volume ($T_{NA}=306.7$ K), un pic de Bragg localisé autour de $Q=0.2 \text{ Å}^{-1}$ est observé seulement pour l'orientation des échantillons en incidence rasante par rapport au faisceau incident de neutrons. Dans la deuxième configuration testée, en incidence normale, seule de la diffusion incohérente est observée. Cette constatation démontre que la phase confinée développe une orientation préférentiellement suivant l'axe des pores, résultat qui a pu être confirmé par l'emploi de la diffusion Raman et par ellipsométrie spectroscopique (paragraphe 4.3).

D'autre part, l'utilisation d'un multidétecteur XY a permis de cerner la distribution angulaire de la direction des plans smectiques et est représentée sur la figure 4.2.

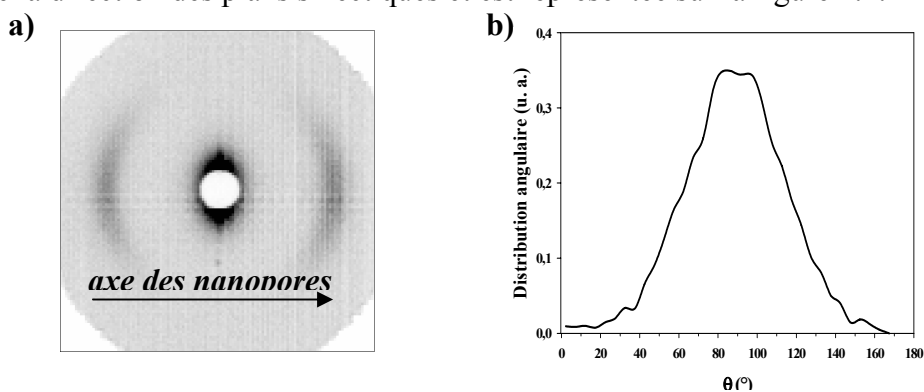


Figure 4.2 : a) Cliché de diffraction de neutrons à petits angles par l'utilisation du diffractomètre PAXY du 8CB confiné dans le silicium poreux. b) Distribution angulaire de la raie de Bragg smectique du 8CB confiné dans le silicium correspondante où la largeur à demi hauteur fait $\theta_m=30^\circ$.

Le cliché de la figure 4.2 a) montre l'orientation de la répétition des plans smectiques caractérisés par un pic de Bragg localisé à $Q=0.2 \text{ \AA}^{-1}$. La distribution angulaire déterminée par la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 30° .

La seconde constatation forte de la figure 4.1 est la complète suppression de la transition N-SmA. En effet, le pic de Bragg relié à l'ordre translationnel apparaît progressivement de la température de transition en volume T_{NA} jusqu'à une température de 255 K où après le système cristallise dans diverses phases K_s et K'_s comme il a été discuté dans le chapitre 3. D'autre part, nous devons mentionner que l'évolution de l'intensité de la raie de Bragg smectique est réversible en température et existe sur un domaine de plus de 50K. En comparaison avec les précédentes études, l'étude de cette phase était limitée à 273 et à 287 K respectivement pour le 8CB confiné dans les aérogels et aérosils i.e., c'est à dire très proche de la température de cristallisation du 8CB en volume [34, 35].

La dernière remarque des spectres de la figure 4.1 concerne la forme du profil de la raie smectique qui reste significativement plus large que la résolution expérimentale au contraire du 8CB en volume où l'ordre smectique à quasi-longue portée conduit à un pic de Bragg dont la largeur est fixée par la résolution expérimentale comme l'atteste les graphiques pour deux températures 300.2 K et 264.5 K de la figure 4.3.

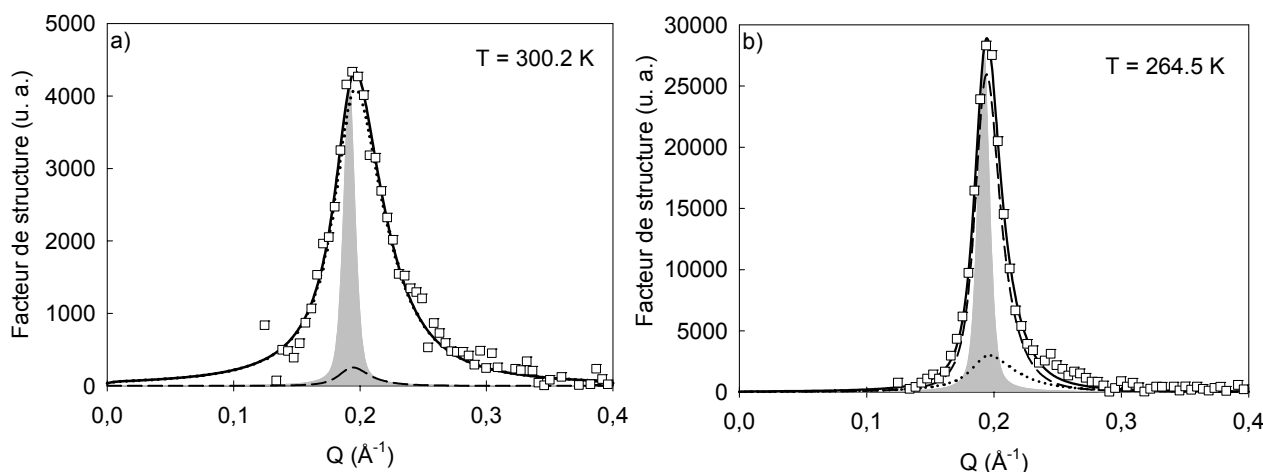


Figure 4.3 : Facteur de structure du 8CB confiné dans le silicium poreux dans le domaine en moment de transfert du pic de Bragg smectique après soustraction du fond mesuré à 315 K (phase isotrope) pour deux températures a) à 300.2K et b) à 264.5 K. La résolution du spectromètre est représentée par le pic plein gris et met en valeur l'élargissement du pic smectique. Les résultats (ligne continue) se décomposent en un terme thermique (ligne en pointillée) et un terme de désordre (ligne hachurée). L'intensité de la raie smectique dépend essentiellement des fluctuations thermiques à 300.2 K tandis qu'à 264.5 K, elle est exclusivement dominée par la contribution du champ aléatoire. Il est aussi intéressant de noter la différence d'échelle entre les deux graphiques.

Ceci démontre que le confinement dans le silicium poreux mène à une extension finie des corrélations smectiques.

3.2.2 Traitement spécifique du profil de raie smectique

Nous avons analysé la forme du pic de Bragg en utilisant un formalisme dérivé des théories de champs aléatoires qui est présenté dans la première partie de ce chapitre. Après soustraction du fond incohérent, qui a pu être déterminé expérimentalement à 315 K, l'intensité diffusée dans la région du pic de Bragg se décompose en deux contributions :

$$S(Q) = \frac{\sigma_1}{1 + (Q_{\parallel} - Q_0)^2 \xi_{\parallel}^2 + Q_{\perp}^2 \xi_{\perp}^2 + c Q_{\perp}^4 \xi_{\perp}^4} + \frac{a_2(\xi_{\parallel} \xi_{\perp}^2)}{[1 + (Q_{\parallel} - Q_0)^2 \xi_{\parallel}^2 + Q_{\perp}^2 \xi_{\perp}^2 + c Q_{\perp}^4 \xi_{\perp}^4]^2}$$

Cette expression a été intégrée numériquement en prenant en compte la distribution angulaire de l'orientation smectique ($\theta_m = 30^\circ$) et convoluée à la résolution expérimentale $R(Q)$ déduite de la calibration d'un cristal standard en respectant l'équation suivante :

$$I(Q) = \frac{1}{1 - \cos(\theta_m)} \int dq' \int_0^{\theta_m} R(Q - Q') S(Q) \sin(\theta) d\theta$$

L'utilisation de cette formule permet un accord satisfaisant avec les données expérimentales sur le domaine en température testé. Une première procédure de fit a été menée en laissant tous les paramètres libres et indépendants. Il apparaît que le paramètre c , qui correspond à une correction empirique en Q^4 dans l'expression du facteur de structure et n'influence que faiblement la qualité de l'ajustement. Dans les précédentes études, Bellini *et al.* [34] ont préféré prendre pour la valeur de c égale à 0. Par contre, Leheny *et al.* [35] ont opté pour la même relation entre c et ξ_{\parallel} que pour le 8CB en volume. Dans le cadre de notre analyse, nous avons aussi pris comme valeur pour c celle obtenue dans les travaux de Ocko *et al.* [123] pour le 8CB en volume qui est égale à 0.2 pour le domaine en longueurs de corrélation sondées. Sur le domaine en température sondé et devant les longueurs de corrélation obtenues, le rapport entre ξ_{\parallel} et ξ_{\perp} est compris entre trois et quatre comme pour le 8CB en volume. Nos données expérimentales sont aussi compatibles avec l'hypothèse où ξ_{\parallel} et ξ_{\perp} suivent la même variation que pour le 8CB en volume. Dans le but de limiter le nombre de paramètres libres, nous supposons que cette relation est aussi valable pour le 8CB confiné dans le silicium poreux de même qu'il a été déjà entrepris pour les aérosils [35]. Ainsi, le nombre de paramètres libres se résume au nombre de quatre : a_2 , σ_1 , ξ_{\parallel} et Q_0 .

Dans le cas du 8CB confiné dans les alumines, les fluctuations thermiques σ_1 , représenté par la ligne pointillée, décrivent le domaine d'existence en température de la phase smectique. Pour le 8CB dans le silicium poreux, à haute température, de 310 à 300 K, l'intensité diffusée est essentiellement décrite par les fluctuations thermiques et le terme de fluctuation statique (terme du désordre) a_2 est égal à zéro. Ceci peut être attribué aux fluctuations thermiques prétransitionnelles, qui pour le composé pur, divergent à la température T_{NA} . Pour le 8CB confiné dans le silicium poreux, la divergence de σ_1 n'existe plus et l'amplitude des fluctuations thermiques sature comme il est représenté sur la figure 4.4.

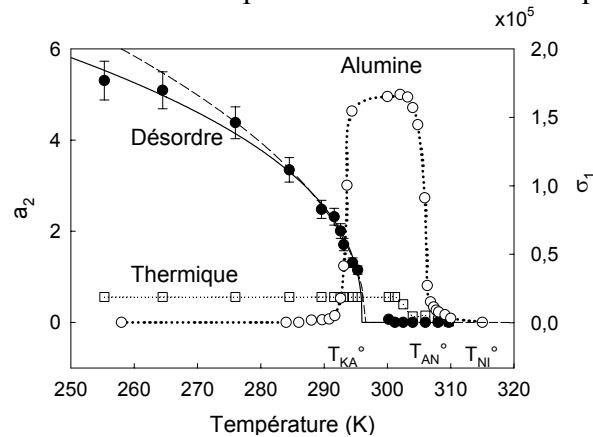


Figure 4.4 : Variation suivant la température de l'aire intégrée a_2 du terme des fluctuations statiques (ronds noirs) et de l'amplitude des fluctuations thermiques σ_1 (carré blanc) du 8CB confiné dans le silicium poreux. Les lignes continue et hachurée sont deux fits en loi de puissance de a_2 . Ces comportements sont différents de ceux obtenus pour le 8CB confiné dans l'alumine (chapitre 2), où l'intensité du pic de Bragg montre des transitions N-SmA et de cristallisation bien définies (ronds blancs, ligne pointillée) avec toutefois un léger décalage des températures.

En deçà de 7 K de T_{NA} , vers 300 K, nous observons une pseudo transition où la contribution de la fluctuation statique croît fortement et représente l'essentiel de l'intensité diffusée. Leheny *et al.* [35] ont récemment montré que l'aire intégrée du terme de désordre, qui est similaire à a_2 , varie avec la température comme un paramètre d'ordre dans le domaine proche de la pseudo transition. De même, la variation de a_2 avec la température pour le 8CB confiné dans le silicium poreux suit la même tendance. Des accords avec les données expérimentales peuvent être obtenus avec la fonction :

$$a_2 \propto (T^* - T)^{2\beta},$$

comme il est représenté sur la figure 4.4. L'utilisation du silicium poreux nous a permis d'étendre considérablement le domaine de stabilité de la phase smectique jusqu'à des températures beaucoup plus basses. Le fit sur l'ensemble du domaine en température donne $T^*=296.6$ K et $2\beta=0.41$. En restreignant le fit à 5 K au dessous de la transition, l'accord trouvé donne $T^*=296.6$ K et $2\beta=0.49$. Ces deux cas limites sont symbolisés sur la figure 4.4 en ligne continu et pointillé. Les exposants critiques trouvés sont comparables aux précédents travaux où dans le cas du 8CB confiné dans les aérogels [34], $2\beta=0.38$. et 2β varie de 0.45 à 0.65 pour les aérosils [35]. Bien que, le silicium poreux présente de profondes différences en termes de morphologie et de taille des pores, cela souligne le caractère similaire du phénomène observé.

Les longueurs de corrélation extraites du traitement mathématique sont représentées sur la figure 4.5. Au dessous de T_{NA} , les longueurs de corrélation $\xi_{||}$ du 8CB confiné sont de l'ordre de 30 Å, qui est pratiquement la plus faible valeur obtenue pour le paramètre de maille de la phase smectique. Pour le 8CB en volume (ligne pointillée), pour des températures légèrement au dessous du point de clarté (T_{NI}) des valeurs similaires de longueur de corrélation sont observées et correspondent à des fluctuations thermiques smectiques. Les longueurs de corrélation des fluctuations smectiques du 8CB en volume montrent un comportement critique à la transition T_{NA}^0 . Ces longueurs atteignent par la suite une longueur finie due aux instabilités de Landau Peierls inhérentes à tout système bidimensionnel et rend l'ordre en phase smectique qu'à quasi-longue portée [99, 123]. De même, les longueurs de corrélation des fluctuations smectiques du 8CB confiné dans les alumines sont représentées par la ligne pointillée sur la figure 4.5 suivante. Les longueurs de corrélations des domaines smectiques suivent encore un comportement critique et seront limitées par la taille des pores due à un effet de confinement. Toutefois, la résolution expérimentale du spectromètre G6.1 est de 200 Å et n'est pas suffisante pour mettre en évidence ces longueurs finies tant pour le matériau en volume que pour le 8CB confiné dans l'alumine. Par contre, comparé au matériau pur, $\xi_{||}$ dans du 8CB confiné dans le silicium poreux ne présente pas de divergence à la température T_{NA} . $\xi_{||}$ croît de façon modéré au dessous de T_{NA} et atteint une valeur limite de 120 Å à 255 K.

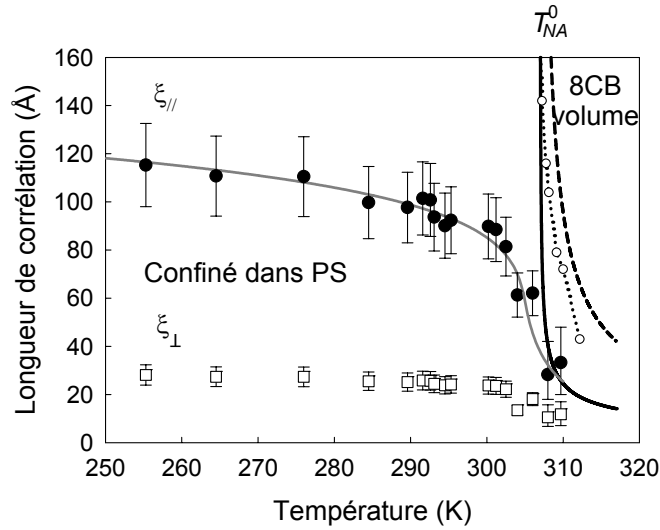


Figure 4.5 : Variation suivant la température des longueurs de corrélation smectique $\xi_{||}$ (ronds noirs) et ξ_{\perp} (carrés blancs) du 8CB confiné dans le silicium poreux. La ligne en gris foncé est un guide pour les yeux. Les mêmes grandeurs sont aussi représentées pour le 8CB en volume (traits hachurés) et pour le 8CB confiné dans l'alumine (ligne en pointillé avec des ronds blancs).

La faible variation de $\xi_{||}$, dans le domaine où le désordre domine en comparaison aux fluctuations prétransitionnelles thermiques, ne permet pas d'extraire une loi d'échelle raisonnable. Comparée au cas des aérosils, la longueur de corrélation smectique du 8CB dans le silicium ne sature pas juste au dessous de T_{NA} , mais montre une progressive croissance avec l'intensité du pic. Ce comportement est quantitativement le même que celui reporté pour le 8CB dans les aérogels qui présente une variation progressive de l'ensemble $\xi_{||}$ et $|\psi|^2$ où ψ représente le paramètre d'ordre smectique (chapitre 1.B) déduit de l'intensité intégrée de la raie de Bragg smectique [34].

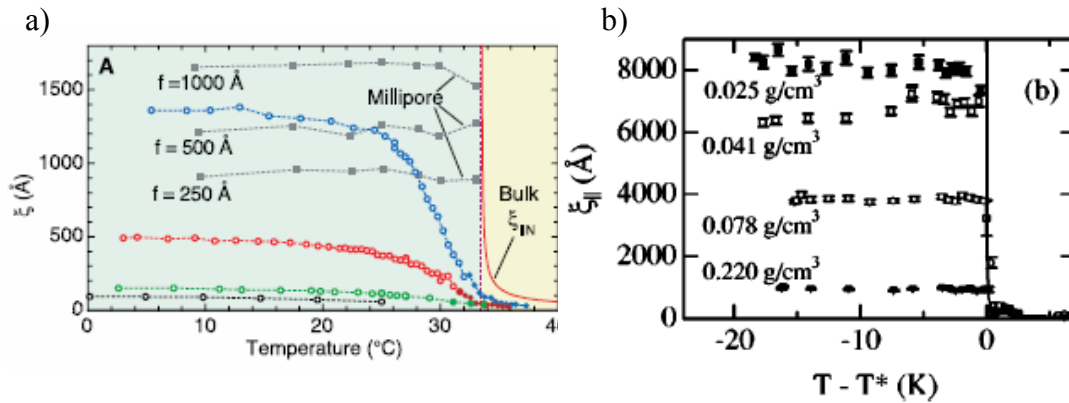


Figure 4.6 : Evolution des longueurs de corrélation des domaines smectiques suivant la température pour a) différents aérogels [34] et b) pour plusieurs densités d'aérosils [35]. L'évolution de la longueur de corrélation des domaines smectiques croît graduellement suivant que la température baisse (cas des aérogels). L'amplitude des domaines dans les aérogels dépend de la fraction volumique de silice composant le matériau poreux comme l'atteste les différentes courbes (figure 4.6 a)). Le comportement est toutefois différent dans le cas des millipores où la taille des domaines smectiques sature à la taille des pores f et met en avant l'effet de taille finie dans ce cas précis comme il semble de même observé dans le cas des aérosils

La figure 4.7 montre la variation de l'intensité intégrée totale du facteur de structure dans la région du pic de Bragg et de l'intensité intégrée de la Lorentzienne carré décrivant le désordre déduite des traitements de fits précédents avec $\xi_{||}$.

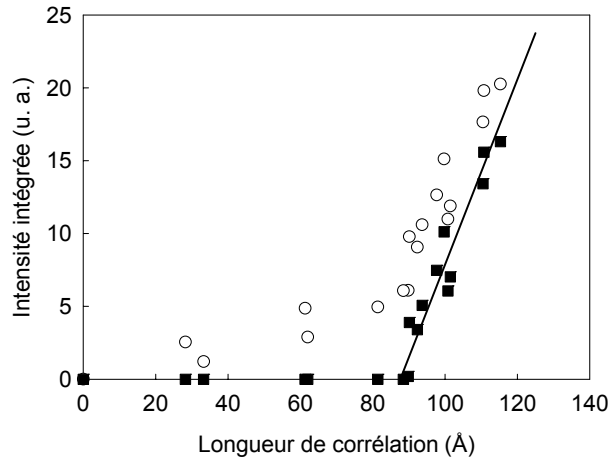


Figure 4.7 : Intensité intégrée du pic de Bragg smectique du 8CB confiné dans le silicium poreux suivant la longueur de corrélation. Les ronds blancs correspondent à l'intégration complète du facteur de structure expérimental, tandis que les carrés noirs montrent l'intégration de la composante du désordre déduite des analyses précédentes.

L'intensité obtenue, après intégration de la raie de Bragg expérimentale, présente deux dépendances suivant les valeurs de la longueur de corrélation : au dessus et au dessous de 90 Å. Cette valeur de $\xi_{||}$ correspond à une température, proche de celle de $T^*=296.6$ K. Ceci reflète deux régimes distincts reliés à une différence de variation de la forme du pic de Bragg et de son intensité. La croissance de l'ordre smectique est essentiellement reliée aux fluctuations thermiques au dessus de T^* , pour $\xi_{||}$ variant de 30 à 90 Å, tandis que la composante du désordre a_2 est essentiellement nulle. Au-dessous de T^* , la saturation des fluctuations thermiques est associée avec le début de croissance du terme de désordre statique.

L'augmentation linéaire de $|\psi|^2$ avec $\xi_{||}$ à basse température ressemble au comportement du 8CB dans les aérogels [34]. Cette dépendance avait été rapportée par Bellini *et al.* [34] comme un argument en faveur de la théorie de Radzihovsky et Toner [40]. En effet, la théorie de champ aléatoire prévoit la relation entre $\xi_{||}$ et la constante élastique smectique $B(T)$ telle que : $\xi_{||} \approx B(T)^{1/\Gamma}$. Pour des températures au dessous de T^* , l'approximation de champ moyen peut s'appliquer de telle sorte que $B(T) \approx |\psi|^2$, où $|\psi|^2$ est le paramètre d'ordre smectique (chapitre 1.B) au carré obtenu expérimentalement en intégrant l'intensité diffusée. La validité de cette loi d'échelle a été vérifiée pour le 8CB dans les aérogels pour les basses températures [34]. Nous devons mentionner que pour le cas des dispersions d'aérosils dans du 8CB, il n'a pu être observé de dépendance en température significative de $\xi_{||}$ au dessous de T^* [35].

L'interprétation de la dépendance linéaire de la susceptibilité du désordre avec $\xi_{||}$ dans le cas silicium poreux n'est pas évidente actuellement. En effet, l'emploi du 8CB dans le silicium poreux permet d'étudier expérimentalement le régime des effets de désordre important. Par conséquent, $\xi_{||}$ converge vers des valeurs finies, qui sont beaucoup plus faibles que celles observées pour les aérosils et aérogels qui sont de l'ordre de plusieurs centaines ou milliers d'Angström (figure 4.6).

Les comportements rapportés sont, cependant, clairement différents de simples effets de taille finie. Dans cette hypothèse, on prévoirait que les corrélations smectiques auraient commencé à augmenter pour des valeurs au dessus de T_{NA} , comme il est observé pour le 8CB en volume. De même, $\xi_{||}$ saturerait à une température supérieure à T_{NA} , atteignant une dimension typique des pores. Ce scénario est observé expérimentalement pour des confinements dans des matériaux mésoporeux comme l'alumine poreuse par exemple (cf chapitre 3). Le cas du 8CB confiné dans le silicium est très différent où, dans ce cas précis, l'ordre smectique croît de manière progressive, au dessous T_{NA} , et sature 50 K au dessous de cette température (figure 4.5).

Une question importante concerne la nature du désordre introduit par le silicium poreux. Comparé aux différents matériaux poreux comme les aérogels ou les dispersions d'aérosils, la porosité est profondément différente. L'utilisation de canaux unidirectionnels permet d'obtenir une géométrie poreuse orientée macroscopiquement et le désordre est quant à lui attribué à l'état de surface désordonné du pore à de faibles échelles. Cet effet a été récemment mis en évidence par Wallacher *et al.* [52] comme il est mentionné dans le chapitre 1.A. Bien qu'une évaluation absolue de l'ampleur des champs aléatoires Δ dans le silicium poreux soit difficile, nous pouvons en obtenir une idée en utilisant l'estimation effectuée dans le cadre des aérosils. Dans le cas des aérosils, Δ varie fortement d'un ordre de grandeur suivant la densité de sphères de silice dispersées dans le cristal liquide. Une dépendance systématique de $\xi_{||}$ et du rapport a_2/σ_1 avec Δ a pu être obtenue et est représentée sur la figure 4.8.

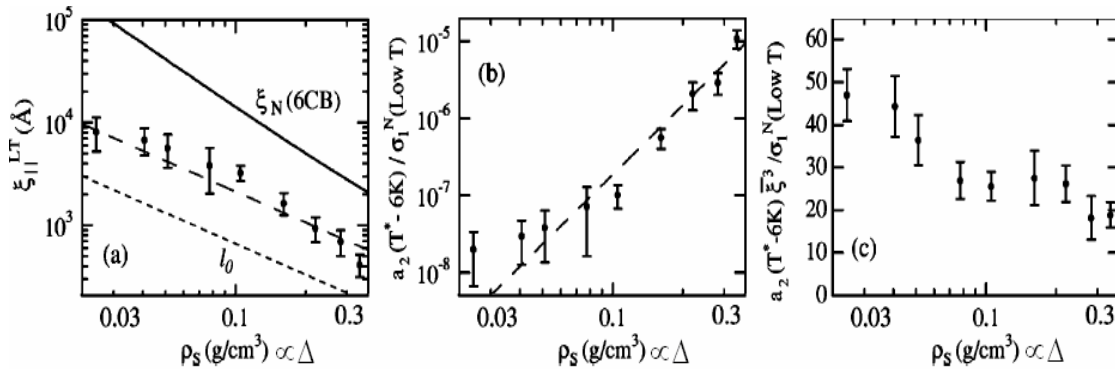


Figure 4.8 : Evolution suivant la concentration d'aérosils (désordre) a) de la longueur de corrélation des domaines smectiques b) du rapport a_2/σ_1 et c) $a_2\xi^3/\sigma_1$, d'après [35].

Bien qu'il existe une profonde différence topologique entre les dispersions d'aérosils et le silicium poreux, il est intéressant de calculer les grandeurs permettant d'appréhender l'ampleur du désordre dans notre système poreux et de les reporter sur ces précédents graphiques. Pour le silicium poreux, pour une température inférieure à 6K au dessous de T^* , $\xi_{||}$ est de 97 Å, le rapport a_2/σ_1 fait $1.3 \cdot 10^{-4}$, et $a_2\xi^3/\sigma_1$ est égal à 7.8. Ces valeurs mesurées pour le silicium poreux correspondent à un champ de désordre aléatoire trois fois supérieur à la plus dense dispersion en aérosils (0.3). Ce fort désordre en plus du fort confinement doit probablement être responsable de l'exceptionnel large domaine en température où la croissance graduelle de l'ordre smectique intervient.

4.3 Couplage de la symétrie 1D des nanocanaux avec l'anisotropie des nanophases

La géométrie fortement unidirectionnelle des pores de la forme colonnaire du silicium poreux permet d'espérer un couplage étroit entre l'anisotropie des phases du 8CB et l'orientation des nanocanaux. Dans la partie précédente, il a pu être identifié que les domaines smectiques, dont l'ordre n'est plus qu'à courte portée, sont orientés suivant l'axe principal des nanocanaux. Il résulte de cette observation que le paramètre orientationnel (nématique) des molécules doit suivre la même tendance. Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'orientation moyenne des molécules confinées qui a pu être étudiée suivant la température par deux techniques complémentaires : la diffusion Raman et l'ellipsométrie spectroscopique.

4.3.1 Diffusion Raman

La diffusion Raman polarisé est un outil adéquat pour étudier l'orientation d'un monocristal ou de phases anisotropes comme les cristaux liquides. Les expériences ont été réalisées en employant le spectromètre HR800 de la plate forme imagerie de Rennes muni d'un laser HeNe de longueur d'onde 632,817 nm. Nous avons travaillé en faisant varier la polarisation du laser incident au moyen d'une lame demi onde $\lambda/2$. Pour déterminer avec une grande précision le paramètre d'ordre orientationnel des molécules, comme le mentionne K. Miyano [124], il est nécessaire d'analyser la polarisation du signal réfléchi. En combinant, le jeu de polarisations, il est de ce fait possible de remonter aux éléments de la matrice du tenseur de polarisabilité des molécules et de calculer avec certitude $\langle s \rangle$ [125, 126].

Notre étude a consisté à mesurer le signal Raman pour deux directions de polarisation incidente I_{\parallel} suivant l'axe des nanocanaux et I_{\perp} perpendiculaire à cet axe. Le signal est ensuite enregistré en le corrigeant toutefois de l'efficacité des réseaux suivant la polarisation étudiée. L'intensité collectée par le monochromateur suivant la direction de polarisation parallèle au directeur nématique des molécules s'écrit :

$$I = 2\pi \int \alpha_0^2 E^2 p(\theta) \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta$$

où α_0 est la polarisabilité des molécules et E le champ électromagnétique incident, $p(\theta)$ est la probabilité des molécules répondant à la direction de polarisation du laser ayant un angle θ par rapport au directeur. Cependant, cette relation n'est valable que dans ce cas simple, pour les autres configurations d'organisations des molécules, le système devient beaucoup plus complexe. Ainsi, pour rendre compte de l'orientation des molécules, nous définissons un paramètre π dont l'expression reflète l'organisation des molécules dans les canaux :

$$\pi = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}$$

Pour la valeur de zéro, le paramètre π indique que le système est isotrope et qu'aucune orientation n'a été privilégiée, tandis que pour un paramètre égal à un, les molécules sont parfaitement orientées suivant l'axe des canaux. L'évolution du paramètre π suivant la température est récapitulée sur la figure 4.9. Pour les hautes températures, supérieures à 315 K, le paramètre π est non nul, indiquant l'orientation préférentielle des molécules en phase isotrope suivant l'axe des canaux. Cet effet, bien que faible, peut résulter des molécules adsorber à la surface ou bien aux molécules au centre des pores qui en moyenne pointent leur axe suivant celui des pores. Dès la température de 314 K, transition I-N, le paramètre π augmente suivant que la température décroît, ce qui suggère la forte orientation préférentielle

des molécules suivant l'axe des nanocanaux. Pour de plus basses températures, ce paramètre croît graduellement de manière continue et semble arriver à un palier pour la température de 278 K à la valeur de 0.68. Pour le réchauffement, le comportement avec la température est le même qu'au refroidissement et souligne l'aspect réversible de l'orientation des molécules dans les pores. Ce résultat, de même que celui observé pour le 8CB confiné dans les membranes d'alumine (chapitre 3) permet de mettre en évidence le couplage préférentiel de l'orientation des phases anisotropes dans des pores unidirectionnels. D'autre part, sur la figure 4.9, la courbe en trait hachuré représente le paramètre π pour des molécules de 8CB en volume orientées par un greffage spécifique dans une cellule en verre d'une épaisseur de 5 μm (collaboration Laurent Dupont, département d'optique de Bretagne, Université de Brest). Cette cellule a été conçue suivant un protocole relativement bien connu pour la conception d'afficheur. Les molécules de 8CB ont été insérées dans une cellule en verre ayant été préalablement traitée par un greffage de surface par un polymère (polyamide) qui permet un ancrage planaire des molécules de 8CB. Le domaine en température étudié est restreint pour le 8CB en volume au domaine d'existence des mésophases de ce cristal liquide. Nous remarquons l'évolution de π du 8CB en volume suit la même évolution en température que pour les molécules confinées et souligne le fort couplage orientationnel des molécules introduites dans une géométrie cylindrique.

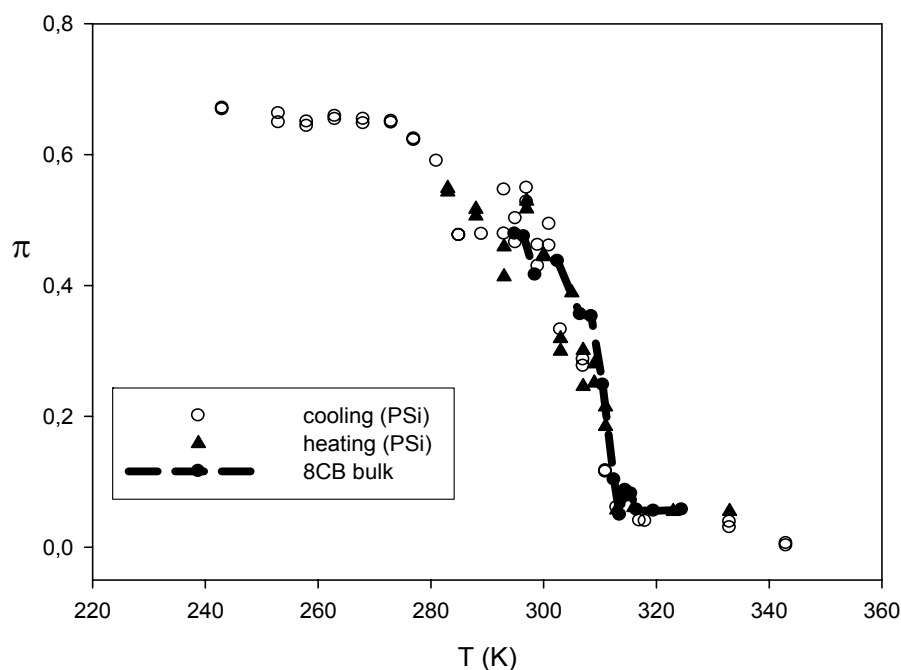


Figure 4.9 : Evolution du paramètre π mettant en avant l'orientation des molécules par rapport aux pores en fonction de la température pour le 8CB confiné dans une matrice de silice poreuse (même morphologie que le silicium poreux). Les ronds blancs correspondent au refroidissement tandis que les triangles noirs symbolisent le réchauffement. La ligne discontinue noire représente le même paramètre π du 8CB en volume dans une cellule où les molécules présentent un ancrage planaire.

D'autre part, nous avons fait varier l'orientation de la direction de polarisation du faisceau incident par rapport aux canaux, où le système est en phase smectique. Le résultat obtenu renseigne sur la distribution angulaire de l'orientation des molécules. Cette distribution est représentée sur la figure 4.10 pour de multiples orientations de polarisation du laser incident.

L'évolution de l'intensité normalisée montre une distribution relativement large de l'orientation des molécules. La largeur à demi hauteur (FWHM) est de l'ordre de 30° . Les

molécules sont préférentiellement orientées suivant $\varphi=0$ correspondant à la direction de l'axe des nanocanaux. Sur le même graphique, est ajoutée la distribution angulaire du 8CB confiné en phase isotrope. Cette distribution diminuée d'un facteur de 40 %, pour un souci de lecture sur le graphique, est constante indiquant qu'aucune orientation spécifique n'existe dans les pores. Cette même distribution angulaire a été mesurée pour les molécules de 8CB en volume orientées par un traitement chimique de surface dans une cellule en verre et est symbolisée par la ligne hachurée qui montre la même largeur à demi hauteur que pour le 8CB confiné dans la silice poreuse.

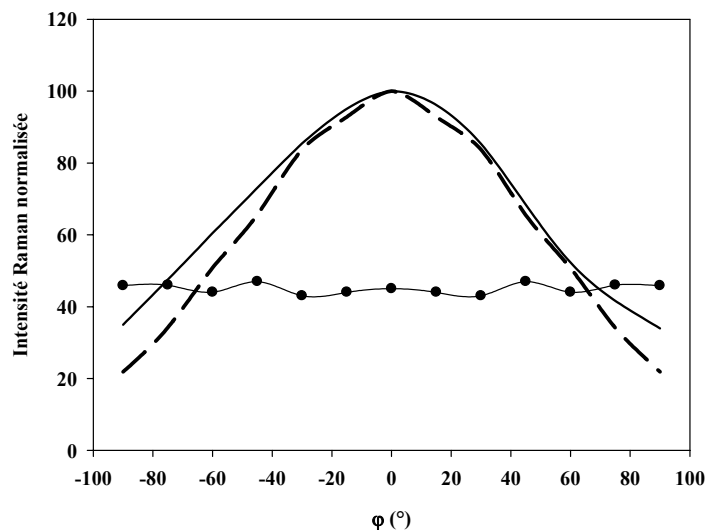


Figure 4.10 : Intensité Raman normalisée du 8CB confiné dans la silice suivant la direction de polarisation du laser dans la phase smectique (ligne). La ligne avec points représente l'intensité Raman du 8CB confiné en phase isotrope. L'angle $\varphi=0$ correspond à une direction de polarisation parallèle à l'axe des canaux. En ligne hachurée, l'intensité Raman normalisée du 8CB en volume dans une cellule où les molécules présentent un ancrage planaire.

Au vu des résultats, la technique semble conduire à un élargissement intrinsèque de la distribution angulaire, entraînant une surestimation de celle-ci. Malgré cela, les résultats montrent l'aspect indéniable de l'organisation préférentielle des molécules suivant l'axe des canaux entraînant une accentuation de la biréfringence des matrices de silice qui a pu être mis en évidence par ellipsométrie spectroscopique.

4.3.2 Ellipsométrie spectroscopique

Les expériences d'ellipsométrie ont été réalisées en employant un spectromètre Horiba Jobin-Yvon UVISSEL dans la gamme de longueur d'onde du visible entre 500 et 2050 nm. Dans un premier temps, nous avons caractérisé la matrice de silice poreuse par cette technique.

4.3.2.1 Caractérisation de la matrice de silice

Lors d'une expérience d'ellipsométrie, les grandeurs mesurées sont les angles Ψ et Δ qui sont reliés respectivement au rapport d'amplitude et de différence de phase des coefficients de réflexions complexes r_p et r_s de l'échantillon. Le principe de modulation de phase du spectre utilisé permet plus précisément de mesurer deux grandeurs I_s et I_c qui

s'écrivent pour une configuration de l'appareil II (Polariseur-Modulateur: 45° et Analyseur : 45°) en fonction de ψ et Δ :

$$I_s = \sin 2\psi \cdot \sin \Delta, \text{ et } I_c = \cos 2\psi$$

Le spectre obtenu dans le cadre de cette configuration est présenté sur la figure 4.11 suivante. Les franges d'interférences sont dues aux multiples réflexions des interfaces de la couche poreuse. D'autre part, leurs amplitudes traduisent l'aspect anisotrope du matériau poreux qui sera quantifié via un modèle permettant de simuler nos résultats expérimentaux. Ces deux fonctions peuvent être obtenues par un modèle mathématique en fonction de la longueur d'onde qui permet de déduire l'épaisseur de la couche poreuse ainsi que son indice optique. Le matériau a été représenté par un modèle constitué d'une couche anisotrope de silice poreuse sur un substrat de silicium. La courbe est modélisée par un mélange de silice et vide utilisant une loi de type milieu effectif déduite du modèle de Bruggeman. Afin de limiter le nombre de paramètres pour le fit, nous avons fixé l'épaisseur de la couche poreuse à la valeur déterminée par des clichés de microscopie électronique à balayage et laisser libre de fluctuer la proportion de silice anisotrope. Les dispersions diélectriques de la silice et du silicium sont données par la librairie du logiciel DELTAPSI2. Le meilleur accord entre modèle et expérience est représenté sur la figure 4.11.

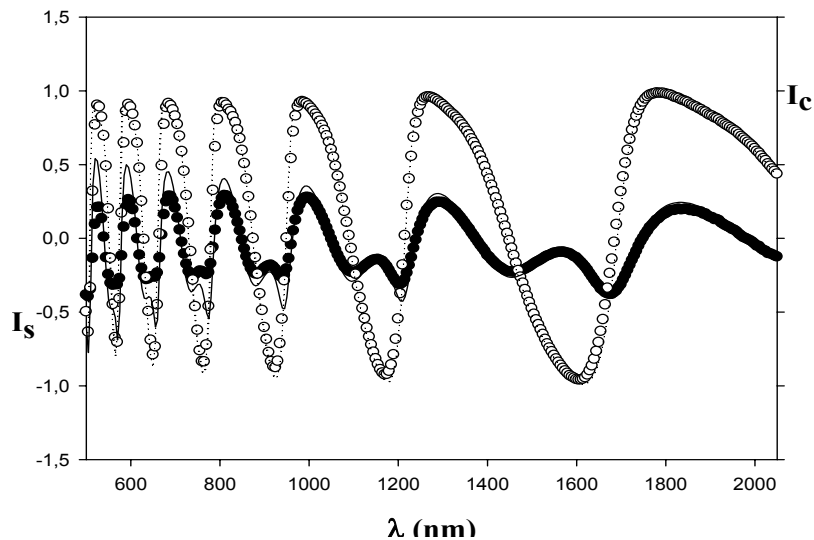


Figure 4.11 : Spectres obtenus par ellipsométrie spectroscopique d'une couche de silice poreuse de 4.2 µm. Les ronds blancs et noirs représentent les spectres expérimentaux tandis que les lignes continue (I_s) et pointillée (I_c) montrent les dispersions diélectriques du modèle mathématique.

De par la qualité du fit, nous pouvons extraire, du modèle construit, une porosité de la couche anisotrope de silice de l'ordre de 65 %. La couche, d'autre part, présente une certaine biréfringence naturelle qu'il est nécessaire d'introduire dans le modèle pour ajuster l'amplitude des franges d'interférences. Cette biréfringence est due à la forme cylindrique des nanopores. En effet, l'épaisseur de la couche poreuse est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière tandis que dans la direction tangentielle à la surface des pores, le diamètre des pores fait la centaine d'Angström.

4.3.2.2 Caractérisation du cristal liquide confiné

La première étape consistait à caractériser précisément la matrice poreuse pour ensuite, déterminer la biréfringence du cristal liquide confiné. Ici, le modèle utilisé est

toujours un modèle de Bruggeman classique avec un mélange de silice et de cristal liquide en proportion définie par la première étape, c'est à dire 35 % de silice et 65 % de cristal liquide confiné. Seule la dispersion du cristal liquide est ajustée par la suite, les autres paramètres (épaisseur, proportion des composants) sont fixes aux valeurs obtenues pour la silice vide. Nous avons choisi comme loi de dispersion pour le cristal liquide, celle d'un oscillateur simple :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\Gamma_0\omega}$$

où ε_s et ε_{∞} correspondent à la susceptibilité diélectrique du cristal liquide statique et infini respectivement, ω_0 à la fréquence propre du système oscillant et Γ_0 au coefficient d'amortissement. Dans le cadre de notre étude, nous avons limité le nombre de paramètres en fixant ε_{∞} et Γ_0 à 1 et 0 respectivement et ajusté ε_s et ω_0 .

Les résultats du fit pour la température ambiante sont représentés sur la figure 4.12 suivante. Contrairement au spectre précédent de la matrice de silice vide, le nombre de franges d'interférences dans la même gamme en longueur d'onde sondée est plus important et l'espace entre chaque interfrange est moindre.

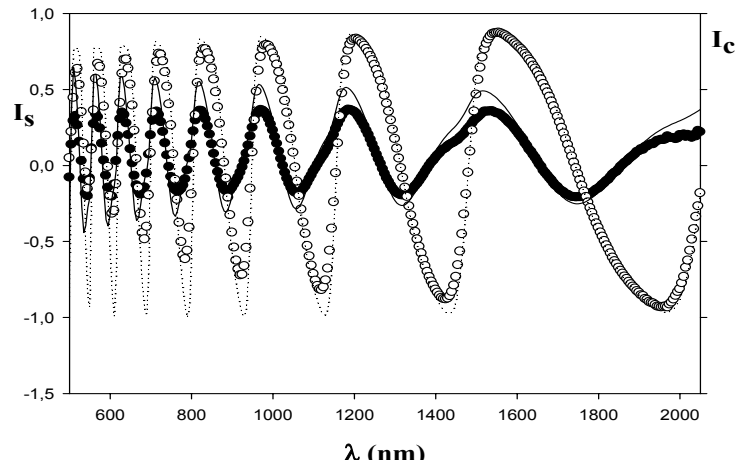


Figure 4.12 : Spectres obtenus par ellipsométrie spectroscopique du 8CB confiné dans une couche de silice poreuse de 4.2 μm (figure 1.C.5a)). Les points blancs et noirs représentent les spectres expérimentaux tandis que les lignes continue (I_s) et pointillée (I_c) montrent les dispersions diélectriques du modèle mathématique appliqué pour corroborer l'expérience.

A la température ambiante testée, les données extraites du modèle après accord avec le spectre expérimental montrent une biréfringence optique de l'ordre de $\Delta n \approx 0.15$ avec un axe optique aligné suivant la direction des nanopores. Cette technique permet d'obtenir l'indice optique du cristal liquide confiné avec une forte précision et de déterminer sa biréfringence optique. En relevant ces valeurs pertinentes du système étudié, nous proposons d'étudier leur comportement suivant la température, qui nous renseignera sur l'organisation orientationnelle des cristaux liquides confinés de la même façon qu'il a été cerné par la spectroscopie Raman.

La figure 4.13 montre les indices optiques extraordinaire et ordinaire par rapport à l'axe des nanocanaux du cristal liquide confiné suivant la température.

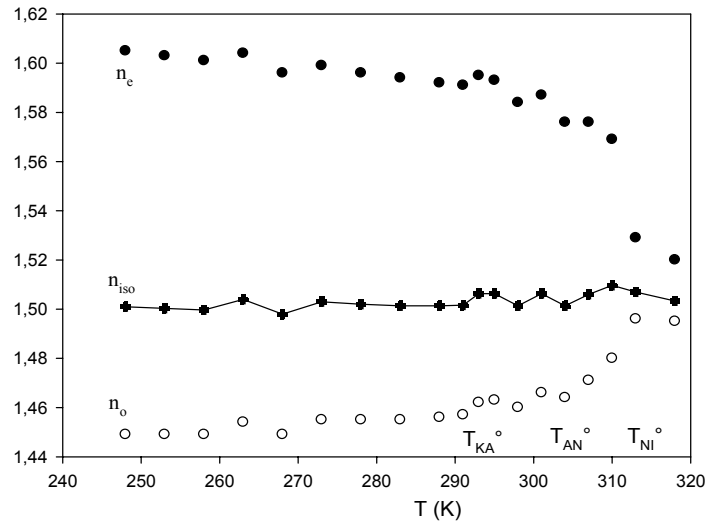


Figure 4.13 : Evolution des indices extraordinaire n_e (points noirs) et ordinaire n_o (points blancs) suivant l'axe des canaux du 8CB confiné. L'indice isotrope n_{iso} , combinaison des deux susceptibilités est aussi ajouté (croix noirs avec ligne continue). Les valeurs des indices sont données pour la longueur d'onde de 600 nm.

A une température supérieure à la transition N-I, le système présente les mêmes valeurs d'indices optiques n_e et n_o proches de 1.51, équivalentes à la grandeur n_{iso} , où n_{iso} correspond à la valeur de l'indice du système en phase isotrope obtenue par la combinaison des deux précédents indices selon la formule suivante :

$$n_{iso} = \frac{n_e + 2n_o}{3}.$$

En abaissant progressivement la température, nous observons une démarcation entre n_e et n_o qui souligne la biréfringence du système. La biréfringence Δn est liée à l'anisotropie de polarisabilité, s'effectuant aux fréquences optiques où seule la contribution des dipôles induits (distorsion du nuage électronique) intervient. La contribution des dipôles permanents reste seulement prépondérante pour les basses fréquences. Cette biréfringence s'accroît au fur et à mesure que la température décroît, où pour les plus basses températures n_e atteint la valeur de 1.605 et $n_o = 1.45$, largement différente de la valeur de n_{iso} qui a été tracée sur le graphique pour toutes les températures. Elle traduit l'augmentation du paramètre d'ordre orientationnel et la mise en ordre croissante dans la direction principale des canaux. Il est à noter que cette mise en ordre s'effectue de façon progressive sur une large gamme de température : Ceci est en accord avec l'absence de transition de phase réelle jusqu'à 250 K, et la mise en ordre progressive d'ordre smectique dans le système confiné.

4.4 Modification de la nature chimique de la paroi interne des pores

Le terme introduit dans l'expression de l'énergie libre tenant compte du désordre montre qu'il existe deux types de champs aléatoires : $g(r)$ correspondant à un désordre d'orientation qui se couple préférentiellement avec $\langle s \rangle$ et $U(r)$, un champ local de position qui se couple avec la modulation de densité des couches smectiques. Ces deux types de potentiel $g(r)$ et $U(r)$ sont suffisants pour décrire les manifestations du désordre sur toute l'échelle du matériau poreux [40].

Dans le deuxième paragraphe, nous avons montré que le désordre détériore la symétrie translationnelle et orientationnelle de l'état ordonné. La perte de cohérence des couches apparaît à l'échelle de longueur $\xi(T)$ à laquelle l'énergie du désordre devient dominante sur l'énergie élastique des couches smectiques. La géométrie particulièrement unidirectionnelle des pores permet d'introduire un désordre aléatoire préférentiellement anisotrope. L'intérêt de la forme colonnaire du silicium poreux offre l'opportunité d'identifier le couplage préférentiel des termes du désordre avec les paramètres d'ordre du cristal liquide. Pour dissocier quel est le paramètre pilote qui se couple avec le désordre, une possibilité proposée est de modifier l'angle d'orientation d'ancrage des molécules (paramètre d'ordre orientationnel) et d'observer ses principales répercussions sur les propriétés physiques du système confiné.

La nature chimique des parois internes du silicium poreux est composée de fonctions silanols permettant un fort ancrage par liaisons hydrogènes avec le cristal liquide confiné. Sa modification chimique offre la possibilité de changer l'angle d'orientation de l'ancrage des molécules de 8CB avec la surface [127].

4.4.1 Traitement chimique de la surface

Le changement de la nature chimique de la matrice, rendue hydrophobe par silanisation des groupements silanols, s'est réalisé en greffant des molécules d'hexaméthylidisiloxane (HMDS).

Nous avons utilisé des échantillons de silicium poreux ayant la même porosité que ceux étudiés précédemment dans le paragraphe 4.2 et dans le chapitre 3, c'est à dire un diamètre moyen des pores centré sur 300 Å. Ensuite, ces échantillons ont été traités chimiquement par de l'hexaméthylidisiloxane (HMDS) dans une cloche sous vide pendant 30 mn à la température de 333 K et complètement évacués durant 24 heures à la même température. La réaction chimique s'établissant entraîne un remplacement des fonctions silanols par des groupements triméthylsiloxane qui rendent la surface hydrophobe [127]. De même qu'il a été effectué pour contrôler la bonne imprégnation du 8CB dans les pores de silicium dans le chapitre 1.C., nous avons contrôlé cet aspect pour le changement chimique de la surface au moyen de la spectroscopie Raman en configuration confocale comme l'illustre la figure 4.14 où la couche poreuse de silicium utilisée fait 10 μm .

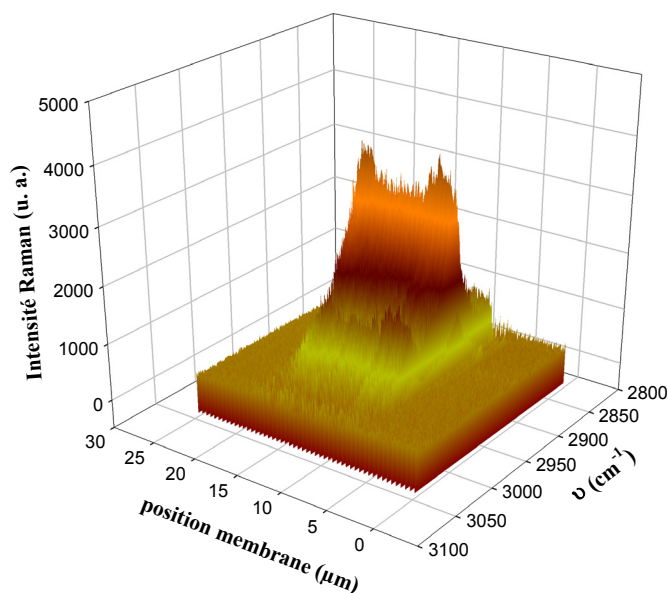


Figure 4.14 : Evolution des spectres pour différentes positions de focalisation dans une couche de silicium poreux vide greffée de 10 μm d'épaisseur. Les raies Raman de 2850 à 3000 cm^{-1} correspondent aux raies de vibration intramoléculaire des liaisons C-H des groupements CH_3 greffés en surface.

La figure 4.14 représente l'évolution pour différentes positions de focalisation des spectres réalisés pour un échantillon de silicium poreux dont la surface a été modifiée par un greffage à partir de molécules d'HMDS. Seules existent les raies Raman du silicium et celles présentées sur la figure 4.14 qui correspondent aux bandes de vibrations des liaisons C-H des groupements méthyles. La spectroscopie Raman permet un excellent contrôle de la bonne exécution du traitement chimique réalisé qui s'est effectué sur l'ensemble des 10 μm de la couche poreuse.

4.4.2 Caractérisation du paramètre smectique par diffraction de neutrons

Après avoir rempli les échantillons de silicium greffé par du 8CB suivant le protocole expliqué dans le chapitre 1.C, nous avons caractérisé par diffraction de neutrons l'ordre smectique suivant la température. Les spectres obtenus pour plusieurs températures comprises entre 307 et 261 K sont présentés sur la figure 4.15 suivante.

De même que pour le silicium non greffé, au dessous de la transition N-SmA du 8CB en volume, seul un pic de Bragg autour de $Q=0.2 \text{ \AA}^{-1}$ est constaté pour l'orientation des échantillons en incidence rasante par rapport au faisceau de neutrons incidents. Dans l'orientation opposée (incidence normale), le spectre montre seulement de la diffusion incohérente, ce qui souligne encore une fois que la phase confinée développe une orientation des domaines smectiques suivant l'axe principal des nanocanaux.

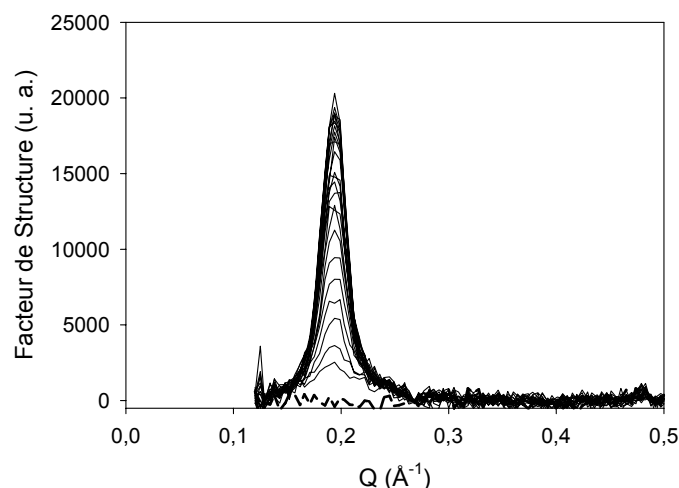


Figure 4.15 : Croissance progressive du pic de Bragg de la phase smectique du facteur de structure du 8CB confiné dans du silicium poreux rendu hydrophobe en fonction de la température dans le domaine s'étend de 261 à 307 K. Les spectres en ligne continue sont obtenus en incidence rasante des échantillons par rapport au faisceau incident de neutrons. Aucun pic de Bragg n'a été observé dans la deuxième configuration (incidence normale) symbolisée par une ligne discontinue.

La figure 4.16 représente l'intensité du pic de Bragg associé à la phase smectique mesuré à $Q=0.2 \text{ Å}^{-1}$ à la température de 280 K, en tournant les échantillons d'un angle θ_s par rapport au faisceau de neutrons incidents. La courbe résultante de forme Lorentzienne indique que le maximum de la réflexion de Bragg est centré à $\theta_B=4.6^\circ$ (et non à 0° dû à la loi de Bragg où pour $Q=0.2 \text{ Å}^{-1}$, l'angle est de 4.3°) correspondant à une orientation où le vecteur \vec{Q} (pour $Q=0.2 \text{ Å}^{-1}$) est parallèle à l'axe principal des nanocanaux. La largeur à demi-hauteur est environ égale à 30° comme il a été observé pour le silicium poreux.

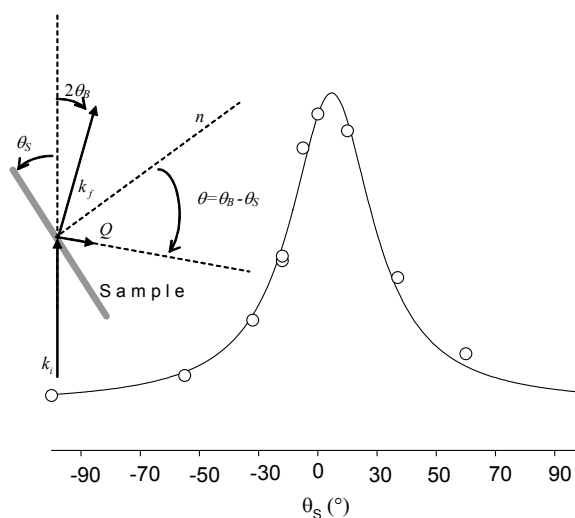


Figure 4.16 : Intensité du facteur de structure du 8CB confiné dans le silicium greffé suivant l'orientation des échantillons par rapport au faisceau incident à la température de 280 K. La figure insérée représente la configuration expérimentale.

4.4.3 Comparaison avec le silicium poreux

Les grandes tendances constatées pour le silicium poreux [122] restent valables aussi pour la matrice hydrophobe. Ainsi, la transition N-SmA est complètement supprimée et laisse place à la mise en ordre progressive d'un ordre translationnel smectique jusqu'à une

température de 257 K où le système cristallise seulement dans la phase K'_s [128]. De même, la figure 4.15 montre une forme de profil de raie qui est beaucoup plus large que la résolution expérimentale qui indique la limitation de la taille des domaines smectiques confinés.

Nous avons réalisé la même procédure que dans le cas du silicium poreux pour le traitement du profil de la raie smectique (figure 4.15). Nous avons utilisé la même valeur pour le paramètre c et considéré que la relation entre ξ_{\parallel} et ξ_{\perp} est valable pour le 8CB confiné pour finalement avoir le même nombre de paramètres libres. Les résultats du traitement sont retranscrits sur la figure 4.17.

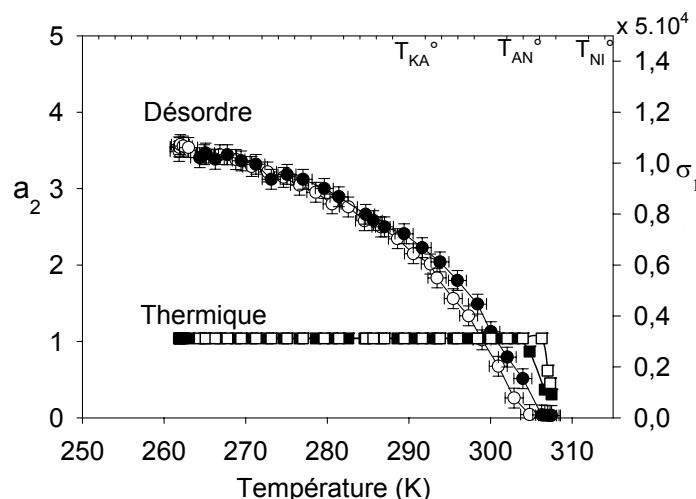


Figure 4.17 : Evolution de l'aire intégrée a_2 du terme des fluctuations statiques (ronds) et de l'amplitude des fluctuations thermiques σ_1 suivant la température. Les symboles noirs représentent la montée en température tandis que les symboles blancs sont assimilés au refroidissement.

A haute température, de 307 à 300 K; l'intensité diffusée reste essentiellement décrite par les fluctuations thermiques. Par contre, contrairement au silicium poreux, le terme de fluctuation statique a_2 n'est pas nul et est présent dès 307 K et représente environ 5 % de l'intégrale du signal diffusé. La divergence des fluctuations thermiques n'existe pas et atteint une valeur limite en deçà de 300 K. Un peu au-dessus de 303 K, la pseudo transition observée dans le cas du silicium poreux est présente où la contribution statique évolue fortement. La pseudo transition s'observe ici 6 K au-dessus de la température pour le silicium non traité. Nous devons mentionner que l'environnement échantillon pour réguler la température est différent : dans le cas du silicium greffé, nous avons utilisé le cryostat orange du spectromètre G6.1. Mais cela ne peut expliquer à lui seul l'ampleur de ce décalage. La modification de la nature chimique entraîne une variation (diminution) de l'énergie d'interaction de surface qui peut expliquer ce décalage en température de cette pseudo transition. Le traitement chimique modifie aussi le traitement d'ancrage : une discussion plus approfondie sur les effets du greffage est abordée dans la suite de cette partie.

La fonction $a_2 \propto (T^* - T)^{2\beta}$ permet de trouver un accord avec les données expérimentales et les résultats du fit donnent des valeurs pour l'exposant critique ($2\beta=0.33$) concordantes avec les précédentes études réalisées et $T^*=303.4$ K.

Le dernier point intéressant du graphique 4.17 est le comportement en température des deux termes décrivant le profil de la raie qui montre une certaine réversibilité suivant le traitement thermique appliqué. Une telle réversibilité est envisageable dans le cas d'une transition N-SmA en présence de désordre gelé. Ceci n'est pas le cas pour les transitions de premier ordre comme la condensation capillaire [133,134]. En effet, la condensation capillaire

en présence de désordre présente une forte hystérèse associée à l'existence de multiples états métastables présents dus au désordre gelé.

Les longueurs de corrélations déterminées par le traitement du profil de la raie smectique sont représentées sur la figure 4.18.

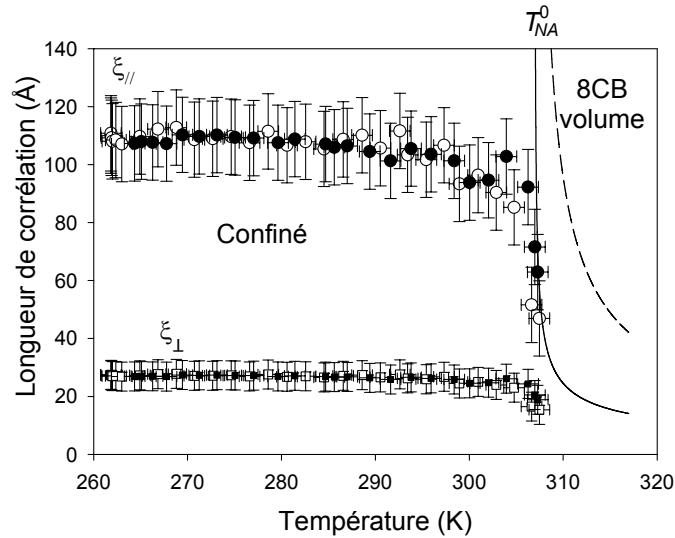


Figure 4.18 : Evolution des longueurs de corrélation smectique $\xi_{||}$ (ronds noirs et blancs) et ξ_{\perp} (carrés blancs et noirs) du 8CB confiné dans le silicium poreux. Les symboles blancs représentent le comportement en refroidissant l'échantillon et en noir pour le réchauffement. Les mêmes grandeurs sont aussi représentées pour le 8CB en volume (ligne hachurée et continue).

L'évolution des longueurs de corrélation $\xi_{||}$ et ξ_{\perp} reste identique à celui obtenu pour le silicium poreux [131]. Il n'est observé aucune divergence de $\xi_{||}$ et ξ_{\perp} à la transition T_{NA} et les longueurs de corrélation restent finies. Toutefois, il existe quelques légères différences. En effet, l'évolution de $\xi_{||}$ et ξ_{\perp} suivant la température s'effectue de manière beaucoup plus abrupte. Passé la température de 303.4 K, $\xi_{||}$ et ξ_{\perp} n'évoluent pratiquement plus et stagnent aux valeurs de 110 et 27 Å respectivement. Ce comportement s'apparente donc plus, d'un point de vue quantitatif à celui observé avec les aérosils, plutôt qu'avec les aérogels. Cependant, les valeurs pour $\xi_{||}$ et ξ_{\perp} extraites du traitement du profil de raie, montrent que les nanodomains smectiques sont à beaucoup plus courte portée (environ trois couches de molécules comme il a été observé pour le silicium poreux). A cette faible échelle de $\xi_{||}$, l'ampleur de l'énergie du désordre devient majoritaire sur l'énergie élastique des couches entraînant une perte de cohérence des couches smectiques en limitant la taille des nanodomains.

De même qu'il a été établi pour le silicium poreux non traité [122], le rapport entre le terme de désordre sur le thermique ainsi que la taille des nanodomains smectiques créés ($\xi_{||}$) permettent d'estimer la densité de désordre gelé dans le système. Pour le silicium greffé, la température T^* est de 303.4 K, les calculs sont effectués à $T=297$ K et restent cohérents à ceux obtenus pour le silicium poreux non traité, le rapport a_2/σ_1 trouvé fait $8.5 \cdot 10^{-5}$, $a_2 \xi^3/\sigma_1$ est égal à 6.4 et $\xi_{||}$ est de 106 Å. Ces valeurs sont très proches de celles obtenues pour le silicium poreux non traité et mettent en évidence l'existence du fort désordre présent à la surface interne des pores.

4.4.4 Discussion dimensionnalité de la matrice et ancrage des molécules

Ce paragraphe constitue une discussion plus générale sur l'effet de la basse dimensionnalité des pores du silicium poreux et l'orientation des molécules.

Jusqu'à maintenant, les expériences menées sur les cristaux liquides dans des géométries cylindriques utilisaient les membranes track-etch ou d'alumine poreuse comme matrices poreuses (chapitre 1 pour la présentation) dont le diamètre des pores était proche de 1000 Å, soit un rapport d'environ 3 par rapport au silicium poreux. L'orientation des molécules dépend essentiellement de la forme, du diamètre du pore et du traitement chimique effectué à la surface. Dans le cas de l'alumine poreuse non traitée, nous avons pu observer (chapitre 3) que les molécules s'orientent majoritairement suivant l'axe principal des nanocanaux, de la même façon qu'elles s'orienteraient sous l'action d'un champ magnétique ou électrique externe. En modifiant la surface par un traitement à la lécithine par exemple, il est possible d'induire un ancrage homéotrope, c'est à dire perpendiculaire à la surface. Toutefois, les observations sous microscopie [6] de ce genre de système montrent que les molécules de cristal liquide en centre de pore s'orientent suivant l'axe principal (figure 4.19 b)). Le système présente des molécules ancrées perpendiculairement à la surface et au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface, les molécules privilégient une orientation opposée à celle en surface créant en certains points des défauts comme il est représenté sur la figure 4.19 suivante.

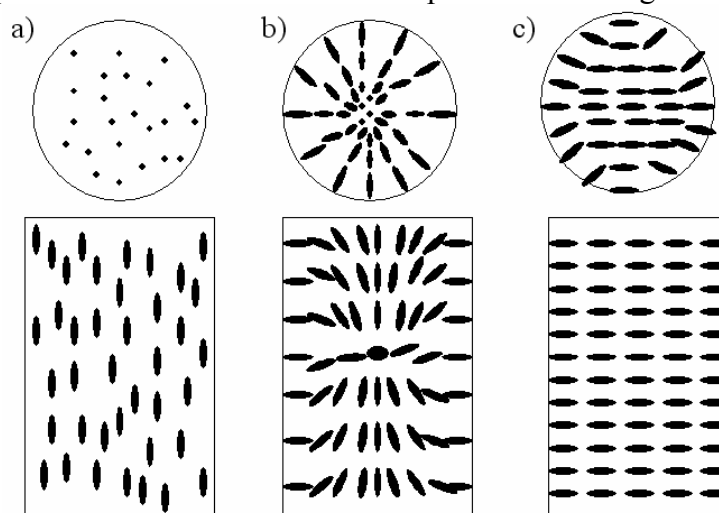


Figure 4.19 : Différentes organisations moléculaires de phase cristal liquide observées dans des nanopores de forme cylindrique. a) organisation axiale des molécules suivant l'axe des pores dans des alumines poreuses non traitées, b) organisation radiale s'estompant au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la paroi, et c) organisation purement radiale.

La figure 4.19 b) indique l'importance de la géométrie de la matrice de confinement pour des cristaux liquides où pour un cylindre, l'orientation axiale des molécules reflète la forme unidirectionnelle des nanocanaux.

Suivant la force de l'ancrage et le diamètre des pores, une autre configuration de direction peut-être optée. En effet, pour un ancrage homéotrope, l'organisation des molécules est, cette fois, purement radiale comme il est schématisé sur la figure 4.19 c).

Dans le cas de la forme colonnaire du silicium, en plus d'un diamètre des pores trois fois plus faible, il vient s'ajouter la structure fortement désordonnée de la surface à l'échelle nanométrique. Cette morphologie particulière perturbe la transition N-SmA en restreignant la taille des domaines smectiques à une échelle de l'ordre de la centaine d'Angström. D'autre

part, ces nanodomains créés, existant sur plus de 50 K au dessous de T_{NA} , montrent une organisation préférentielle des molécules suivant l'axe des nanocanaux. La nature désordonnée de la surface contribue cependant à désorganiser l'orientation des couches smectiques où une mosaïcité de l'ordre de 30° est constatée.

En modifiant, la nature chimique de surface interne des pores, nous imposons un angle d'ancrage complètement différent (terme de désordre d'orientation $g(r)$) pour les molécules de 8CB. L'ancrage est cette fois-ci homéotrope et les énergies mises en jeu ne correspondent plus qu'à des interactions de type Van der Waals, largement plus faibles que dans le cas du silicium non traité où les molécules interagissent par liaisons hydrogène. Cependant, malgré ces profonds changements, les résultats obtenus montrent le même comportement global. En effet, l'organisation désordonnée de matrice bien que dénaturée chimiquement perturbe de la même façon les propriétés physiques du cristal liquide confiné. Pour les deux systèmes poreux, l'orientation des molécules et des nanodomains smectiques sont sensiblement les mêmes, où les molécules se positionnent axialement avec toutefois un relatif désordre orientationnel.

Ceci est à relier aux travaux réalisés par Clegg *et al.* [129] sur les dispersions d'aérosols dans un cristal liquide présentant une transition SmA-SmC. Les dispersions d'aérosols permettent d'introduire un désordre de surface perturbant la transition N-SmA. Dans le cas de cette expérience, l'objectif était d'identifier quel est le paramètre d'ordre du cristal liquide qui se couple préférentiellement avec les différents termes de désordre : orientationnel ou de position. Les résultats de leurs récents travaux montrent que la transition SmA-SmC n'est pas affectée par le désordre de surface où le tilt des molécules définissant le paramètre d'ordre de la transition montre un comportement critique similaire que le 8CB en volume. Les auteurs insistent sur le point que les molécules qui s'ancrent à la surface, présentant une direction particulière, n'auront que peu d'effet du fait du désordre de surface qui annule en moyenne les effets de direction d'ancrage des molécules sur l'orientation du système confiné.

L'interprétation des résultats obtenus pour le silicium traité s'inscrit dans ce même état d'esprit. En effet, la surface modifiée chimiquement change l'ancrage des molécules (et donc l'angle d'orientation de positionnements) mais celle-ci étant fortement désordonnée, la répercussion d'orientation à plus longue portée de l'ancrage des molécules est perdue et le système privilégie une orientation des molécules axiale. Ceci s'illustre bien par le schéma de la figure 4.20 suivante. Contrairement à une paroi lisse, où la direction des molécules à la surface oriente toutes les molécules suivant la même direction (cas de la figure 4.19 a) et c) par exemple), pour une surface désordonnée, il existe une multitude de directions d'ancrage des molécules et donc autant de possibilités d'orientation des molécules. Peu importe finalement la direction de l'ancrage des molécules, c'est surtout la nature désordonnée de la surface qui crée une frustration des cristaux liquides dont la principale conséquence est de perturber fortement l'élasticité des couches qui entraîne une perte de cohérence de leurs répétitions en limitant la taille des domaines créés à l'échelle de $\xi(T)$.

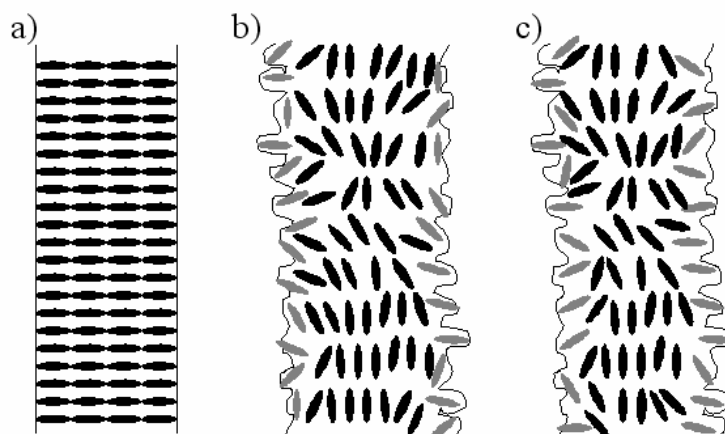


Figure 4.20 : Différentes organisations directionnelles des molécules avec dans le cas a) une paroi lisse dont l'ancrage est homéotrope, b) un ancrage planaire mais la surface interne des pores est fortement désordonnée et c) ancrage homéotrope des molécules avec une surface interne. Les deux derniers schémas montrent que la direction des molécules en moyenne reste la même bien que l'ancrage soit différent.

Pour une surface hydrophobe (silicium traité), l'ancrage est homéotrope mais la surface reste toujours fortement désordonnée si bien que les molécules ancrées à la surface donnent toujours une multitude de directions possibles, entraînant finalement une orientation majeure des molécules suivant l'axe des pores. Ainsi, l'effet d'orientation de cette première couche a finalement peu d'effet sur l'orientation global du système confiné qui est plutôt sensible à la forme unidirectionnelle du volume poreux.

Des expériences réalisées sur des aérosils anisotropes [70, 129] et de nos résultats obtenus pour un système poreux anisotropes présentant du désordre gelé, il semble que le désordre de surface participe peu à l'orientation des molécules. Dans notre système, quelque soit la nature de l'ancrage, l'orientation des molécules restent la même et seules les molécules plus au centre des pores contribuent à l'orientation axiale des nanodomains créés. Ceci tend à dire que le paramètre pilote rendant compte des effets de désordre gelé est le terme de champ local de position $U(r)$ alors que le terme de désordre d'orientation aléatoire $g(r)$ joue un rôle secondaire pour l'influence du désordre sur une transition continue N-SmA. Ceci est en apparente contradiction avec la théorie exposée par Radzihovsky *et al.* [40] où la longueur de corrélation de la phase smectique est proportionnelle à la densité de désordre orientationnel Δ_h . Cette contradiction a été soulevée par Leheny *et al.* [35] dans le cas d'aérosils anisotropes. Elle se retrouve aussi pour le silicium poreux, bien qu'il s'agisse dans ce cas d'une réalisation d'un fort effet de désordre. Ce cas de désordre gelé anisotrope s'étend donc au delà du champ d'application attendu par la théorie de Radzihovsky *et al.* [40].

Chapitre 5

Chapitre 5

Dynamique du 8CB confiné dans le silicium poreux

Les précédents chapitres ont relaté l'aspect structural et l'organisation orientationnelle des molécules de 8CB dans les nanocanaux de silicium poreux. L'aspect colonnaire des nanopores implique une orientation privilégiée des molécules suivant l'axe des nanopores qui a pu être mise en évidence par diffusion de la lumière. Le deuxième aspect du silicium poreux est sa nature fortement désordonnée à l'échelle du nanomètre qui supprime la transition N-SmA au profit d'une mise en ordre progressive sur plus de 50K d'une phase smectique dont l'ordre n'est plus qu'à courte portée. En plus de repousser la cristallisation à de plus basses températures, les ordres cristallins obtenus diffèrent de ceux, thermodynamiquement stables, pour le 8CB en volume.

Ce chapitre traite des aspects dynamiques du 8CB confiné dans le silicium poreux et permet d'obtenir une compréhension générale sur l'ensemble des propriétés physiques du système hybride étudié. Cette étude dynamique s'inscrit dans un contexte plus général de la dynamique des phases confinées dont les principales motivations concernent les processus de relaxation structuraux et de la dynamique vitreuse des liquides confinés.

La dynamique des cristaux liquides est complexe. Elle inclut de nombreux modes de relaxation qui surviennent sur des échelles de temps relativement différentes, la définissant comme riche. La diffusion quasiélastique de la lumière (QELS) et l'effet Kerr-Optique (OKE) permettent d'étudier la lente relaxation des fluctuations nématiques, dynamique qui est reliée au processus de Landau-de Gennes correspondant au paramètre d'ordre local nématique [6, 130, 131]. Pour le 8CB en volume, cette relaxation est unique et simple tandis qu'en conditions de confinement, la fonction de relaxation présente un comportement différent (non Debye) et obéit à une loi d'échelle logarithmique [6]. De même, la dépendance en température est de type non Arrhénienne, qui est une caractéristique additionnelle d'une dynamique vitreuse. La dynamique des fluctuations nématiques (mouvements collectifs) s'apparente à une dynamique vitreuse et ne peut s'interpréter par un simple effet de confinement [34].

La dynamique individuelle des molécules de cristal liquide confinées est aussi fortement modifiée. La spectroscopie de relaxation diélectrique a été intensément utilisée pour sonder les dynamiques de type rotation-libration autour du directeur nématique local [132]. Cette technique permet de caractériser des modes de relaxation plus rapides correspondant typiquement dans la gamme du MégaHertz. Les effets de confinement sont aussi compris en terme de dynamique vitreuse. Cela inclut une large distribution apparente des temps de relaxation et une dépendance en température de type Vogel-Tamman-Fulcher du temps de relaxation moyen [132]. Au refroidissement, le ralentissement, la dynamique orientationnelle des cristaux liquides confinés montre des caractéristiques hétérogènes et coopératives de systèmes vitrifiables. Un autre processus lent est aussi observé et a été attribué à la rotation des molécules interfaciales.

La dynamique rotationnelle ultra rapide (de 10 ns à 1 ps) peut être mise en évidence par les derniers appareils de OKE [130, 133, 134]. En effet, les récentes expériences menées par cette technique ont permis d'identifier les importantes similarités entre les cristaux liquides et les liquides surfondus dans cette échelle de temps. En particulier, la dynamique des cristaux liquides suit les mêmes lois d'échelle, qui sont prédites par la théorie des couplages de modes (MCT) pour les liquides vitrifiables [135, 136].

D'autre part, de multiples expériences ont été menées récemment sur la dynamique des liquides vitrifiables sous conditions de confinement à cette échelle de temps particulière. La majorité des résultats ont été obtenus par des expériences de diffusion quasiélastique de neutrons (QENS) [137, 138], qui identifient les dynamiques vibrationnelles, rotationnelles et translationnelles des molécules. Ces expériences ont permis de donner des informations pertinentes sur les effets de conditions limites à la surface, qui sont à confronter à la dynamique du fluide confiné à l'intérieur du pore. Une dynamique extrêmement ralentie sur une gamme de temps couvrant les principaux régimes relaxationnels structuraux est la principale observation constatée.

Paradoxalement, dans la littérature, les études de QENS de la dynamique rapide des cristaux liquides confinés sont peu abondantes, pour ne pas dire inexistantes. Dans ce chapitre, nous présentons la dynamique individuelle du 8CB par la diffusion quasiélastique incohérente de neutrons et par la spectroscopie Brillouin. Dans un premier temps, nous présentons les résultats obtenus par la diffusion quasiélastique Brillouin qui permet de cerner les modes rotationnels rapides des molécules. Ensuite, nous rappelons succinctement les configurations expérimentales de QENS. La dynamique du 8CB en volume est particulièrement bien décrite par une analyse de la fonction quasiélastique obtenue par le spectromètre IN16. Les dynamiques moléculaires individuelles du 8CB en volume ainsi que le 8CB confiné dans le silicium poreux sont décrites en terme de facteur de structure élastique incohérent et de déplacement quadratique moyen (DQM), dont les balayages sont étendus du liquide isotrope aux phases cristallines. L'utilisation de deux spectromètres : un spectromètre de temps de vol (TOF) et un autre basé sur le principe de la rétrodiffusion, nous a offert l'opportunité de couvrir une gamme spectrale relativement étendue.

5.1 Diffusion Brillouin

Les expériences de diffusion Brillouin se sont déroulées au laboratoire G.M.C.M sous la responsabilité du Professeur Claude Ecolivet. La diffusion Brillouin résulte d'une interaction d'une onde lumineuse avec les modes acoustiques du matériau. Cette technique permet de caractériser les propriétés élastiques des matériaux et offre l'opportunité, grâce à la haute résolution du spectromètre utilisé au laboratoire, des modes de relaxations proche de la dizaine de ps (GHz).

5.1.1 Modes observables par cette technique

Dans ce paragraphe, nous exposons les principales informations qui peuvent être obtenues par la diffusion Brillouin. Dans les solides massifs, nous rappelons qu'il existe trois modes acoustiques : 1 Longitudinal (L) et deux Transverses (T). Pour des couches minces d'épaisseur comparables ou inférieures à la longueur d'onde sélectionnée par les conditions de diffusion, d'autres modes (guidés et de caractère en général plutôt transverses) de type Rayleigh, Lamb, Sezawa...peuvent apparaître. Ces modes de surface diffusent de façon particulière qui permet de les identifier : leur fréquence croît en fonction de la projection du vecteur d'onde sur la surface, contrairement aux modes de volume dont la fréquence ne dépend que de la norme du vecteur d'onde total.

La diffusion Brillouin permet d'observer ces différents modes et d'étudier leurs dépendances. La rétrodiffusion permet l'étude de la fréquence de modes, dans le cas des ondes de volume, ayant un vecteur d'onde égal à la moitié de la longueur d'onde du laser dans le matériau.

5.1.2 Résultats et discussion

Les spectres présentés ont été effectués en rétrodiffusion avec un faisceau incident à un angle variable θ normal à l'échantillon et en utilisant diverses polarisations : Verticale (V), perpendiculaire au plan d'incidence, ou dans son plan notée (H).

5.1.2.1 Silice poreuse

Il est intéressant de mentionner dans un premier temps les propriétés élastiques de la silice massive avec une vitesse longitudinale voisine à 6000 m.s^{-1} et transverse de 3900 m.s^{-1} . Les spectres Brillouin de la silice massive donne deux doublets Brillouin correspondant à un mode longitudinal et un transverse.

5.1.2.1.1 Identification des modes

Les spectres ont été réalisés pour un échantillon de silice poreuse dont la polydispersité correspond à celle présentée dans le chapitre 1. Le spectre de la figure 5.2 montre un exemple de spectre Brillouin de cette matrice à la température ambiante pour un angle d'incidence voisin de 45°.

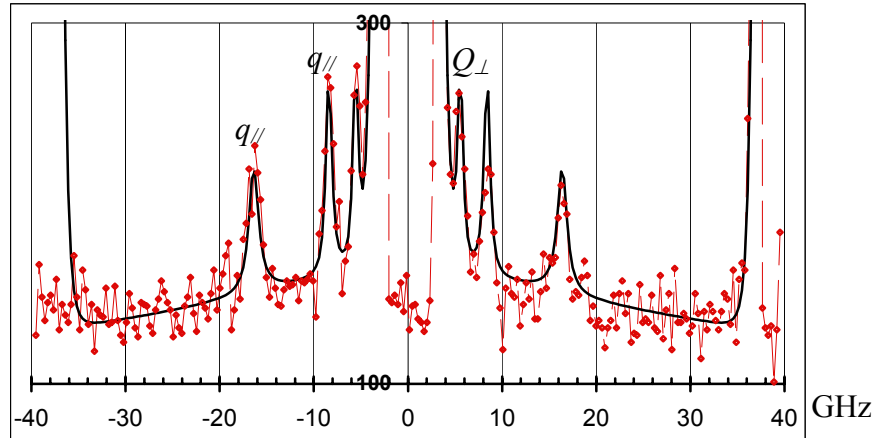


Figure 5.1 : Spectre Brillouin relatif à de la silice poreuse dont la polydispersité est centrée aux alentours de 270 Å. Les deux modes Brillouin à hautes fréquences sont relatifs à des modes de volume se propageant parallèlement à l'axe des nanopores tandis que le mode à plus basse fréquence correspond à un mode se propageant perpendiculairement à ce même axe comme il est illustré sur la figure 5.2.

Le spectre de la figure 5.1 permet d'identifier les différentes composantes présentes. Nous observons trois doublets alors que la silice massive homogène n'en fournit que deux. Cependant, ces trois doublets ne correspondent pas aux modes Brillouin classiques (un longitudinal et deux transverses) qu'il est possible d'obtenir dans le cas de solides massifs. En effet, les études de dispersion angulaire, en changeant l'angle d'incidence, sur des échantillons de porosité différente ont permis d'attribuer de manière cohérente les doublets Brillouin observés. Ainsi, dans le spectre représenté des modes que nous pouvons qualifier de volume du fait du rapport entre l'épaisseur des couches et la longueur d'onde des phonons qui est compris entre 20 et 40. Le doublet de plus basse fréquence (~5 GHz) présente une dispersion angulaire linéaire comme le montre la figure 5.3. Au regard de son intensité importante et de la polarisation des faisceaux incidents et diffusés qui le font apparaître, il est raisonnable de l'attribuer à un mode longitudinal se propageant parallèlement à la couche de silice poreuse et dont son vecteur moment de transfert Q_{\perp} est perpendiculaire à l'axe des nanopores comme il est illustré sur la figure 5.2. Sa dispersion linéaire (figure 5.3) provient d'une diffusion aux petits angles rendue possible par la réflexion très importante de l'interface entre la couche de silice et le substrat de silicium lorsque l'angle d'incidence θ est varié. Les deux autres doublets à plus haute fréquence sont des modes acoustiques, de moment de transfert q_{\parallel} , qui se propagent parallèlement à l'axe des nanopores (figure 5.2). Le mode à plus haute fréquence est un mode longitudinal, celui à plus basse fréquence (~8 GHz) est quant à lui attribué à un mode transverse doublement dégénéré du fait à la géométrie des couches poreuses. Nous pouvons également remarquer que la dispersion angulaire des deux autres modes est négative ou nulle, caractéristique de modes en volume comme l'atteste la figure 5.3.

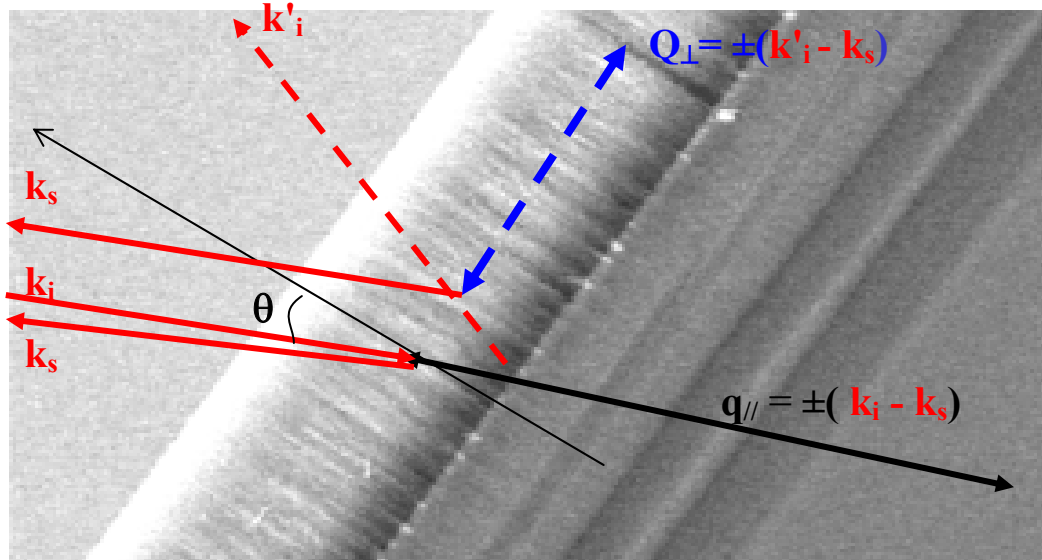


Figure 5.2 : Différents modes intervenant dans le processus de diffusion. k_i correspond au vecteur d'onde incident du laser, k_s , la direction du vecteur diffusé (cas de la rétrodiffusion), dans ce cas le mode Brillouin, de vecteur moment de transfert $q_{//}$, se propage parallèlement aux pores et sa fréquence vaut $\nu = \pm \frac{2\pi v}{\lambda_i} \sin \frac{\theta}{2}$. Une autre diffusion intervient, suivant la valeur de l'angle θ , un vecteur réfléchi s'observe de vecteur d'onde k'_i et le mode longitudinal Q_{\perp} sondé a une fréquence $\nu = \frac{Q_{\perp} v}{2\pi} = 2k_i \sin \theta$.

La figure 5.3 montre les variations de fréquence des 3 modes identifiés dans la silice poreuse en fonction de Q_{\perp} , possible par le changement de l'angle d'incidence. La fréquence du troisième mode a une pente de 423.2 GHz.nm correspondant à une vitesse de 2658 m.s⁻¹. L'ordre de grandeur de cette vitesse peut-être envisagé en raison de la porosité du matériau et des valeurs de vitesses des modes pour la silice massive. Ce mode correspond en regard à la valeur de sa largeur à demi-hauteur à un mode longitudinal se propageant parallèlement à la surface de la couche poreuse évoluant suivant Q_{\perp} .

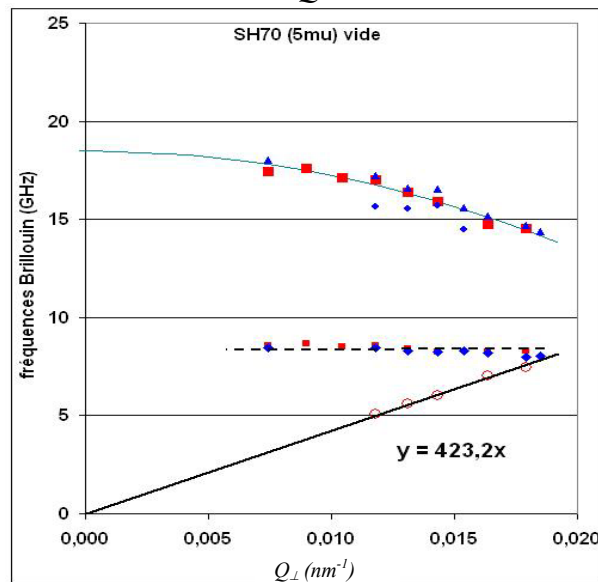


Figure 5.3 : Dispersion des différents modes Brillouin présents dans la silice poreuse suivant Q_{\perp} . En rond, est représenté le mode longitudinal de surface qui évolue linéairement suivant Q_{\perp} i.e. l'angle d'incidence du laser. Le deuxième mode longitudinal, celui de volume, parallèle à l'axe des pores est en carré. Le dernier mode identifié restant constant suivant Q_{\perp} est un mode transverse.

5.1.2.1.2 Propriétés élastiques des couches de silice poreuse

La très grande profondeur des pores par rapport à leur diamètre rend les couches poreuses anisotropes par rapport à la direction de propagation des phonons acoustiques. Après avoir vérifié que les vitesses de propagation ne varient que très faiblement dans le plan de la couche (effet du substrat vraisemblablement), nous avons choisi, pour décrire les propriétés élastiques, une symétrie hexagonale ayant des propriétés isotropes dans le plan de base et différentes dans la direction angulaire. Cette anisotropie s'observe pour le mode longitudinal à haute fréquence (figure 5.3) où par sa dispersion négative qui en fait, résulte d'une inclinaison de Q_{\perp} vers le plan de base. Par contre, le mode transverse de volume ne semble pas être affecté par la variation de la direction de propagation.

Pour cette porosité, les vitesses déterminées pour le mode longitudinal et transverse sont égales à 5100 m.s^{-1} et 2300 m.s^{-1} respectivement avec une valeur de l'indice optique des couches de 1,18 donnée par des mesures d'ellipsométrie. En comparant la variation du mode longitudinal (lente fréquence) à celle simplifiée d'un milieu hexagonal s'écrivant sous la forme :

$$\rho V^2 = C_{33} \cos^2 \theta + C_{11} \sin^2 \theta,$$

nous obtenons une vitesse longitudinale parallèle à la couche (mode longitudinal de surface) de 3000 m.s^{-1} .

Les constantes élastiques des différents matériaux sont répertoriées dans le tableau de la figure 5.4 suivante :

	silice poreuse ($\phi=60\%$)	silice massive
C'_{11} (Gpa)	7.07	35.70
C'_{33} (Gpa)	25	35.70
C'_{44} (Gpa)	5.3	14.30

Figure 5.4 : Constantes élastiques de la silice poreuse utilisée et celles de la silice massive. Les constantes élastiques de la silice poreuse sont réduites pour s'affranchir de la densité de silice dans le matériau et sont exprimées en GPa. L'incertitude est estimée à $\pm 0.5 \text{ GPa}$.

Les constantes élastiques présentées dans le tableau de la figure 5.4 sont des valeurs réduites pour s'affranchir de la densité de la silice poreuse. Les valeurs obtenues sont nettement inférieures aux constantes élastiques de la silice massive du fait de la porosité des matrices surtout dans le plan de base. Cependant, il est difficilement envisageable de remonter aux valeurs de la porosité en comparant ces constantes à celles de la silice massive car l'architecture des matrices poreuses comme la forme ou la connectivité des pores sont autant de paramètres pour le calcul de la porosité.

5.1.2.2 8CB en volume

Les cristaux liquides ont été largement étudiés par diffusion Brillouin ainsi que leurs transitions de phase. Le problème ici est justement de savoir comment se situe la température de volume diffusant par rapport à ces transitions. Afin d'obtenir des conditions de températures voisines de celles effectuées sur la matrice poreuse (problème d'échauffement et d'évacuation de la chaleur due à la focalisation du laser), le cristal liquide reposait sur un substrat de silicium et pour éviter aucun écoulement du 8CB, une lame de verre couvre objet

recouvrait sa surface. Les spectres à température ambiante sont représentés sur la figure 5.5 suivante.

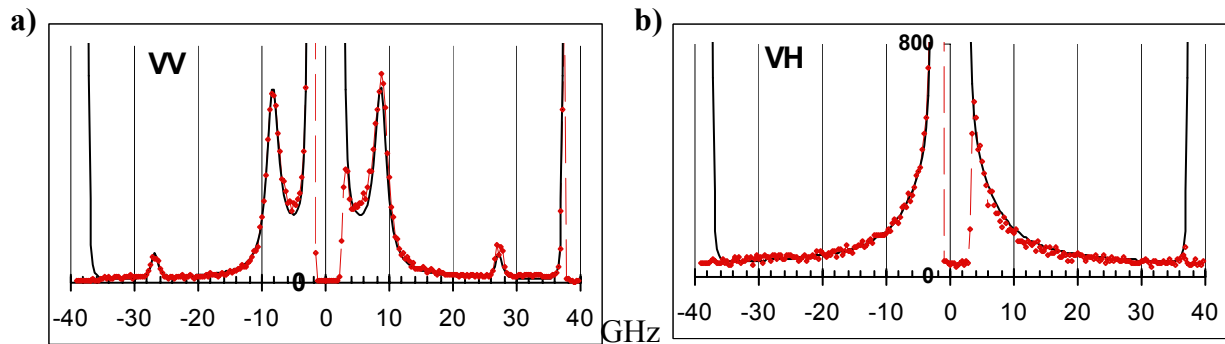


Figure 5.5 : Spectres Brillouin obtenu pour le 8CB à température ambiante pour deux configurations expérimentales pour les polariseurs avec a) VV et b) polariseurs croisés VH. Dans le cas expérimental où les polariseurs sont en VV, un mode Brillouin est observé à haute fréquence dû à la silice composant la lamelle couvre objet et un autre mode Brillouin attribué au mode longitudinal du 8CB en phase liquide.

Le spectre de gauche enregistré en polarisations parallèles montre un doublet Brillouin à 8.7 GHz et d'une largeur de 2 GHz. Les petits pics vers 27 GHz proviennent de la diffusion Brillouin par la silice composant la lamelle couvre objet. D'autre part, le spectre ne s'ajuste complètement que par l'ajout d'une composante quasiélastique (fonction Lorentzienne) dont la largeur à demi-hauteur fait 4.4 GHz. La figure 5.5 b) montre le spectre obtenu dans le cas de polariseurs croisés (VH) où dans ce cas nous n'observons que de la diffusion quasiélastique de même largeur que celle déterminée précédemment.

L'évolution des différents modes observés pour le 8CB en volume suivant la température est reportée sur la figure 5.6 suivante. Les températures du graphique ne sont pas corrigées de l'apport thermique que fournit le laser. La raie Brillouin de la silice joue le rôle de référence concernant l'évolution des modes suivant la température et reste constante pour le domaine en température testée. La fréquence du mode longitudinal du 8CB évolue progressivement au fur et à mesure que la température décroît. Lorsque le 8CB cristallise, la fréquence de ce mode sort de la fenêtre expérimentale du spectromètre Brillouin, indiquant la profonde modification des propriétés élastiques du système. Les transitions que subit le 8CB, dont les domaines sont délimités par des lignes discontinues sur la figure 5.6, affectent légèrement la fréquence du mode Brillouin ainsi que sa largeur à demi hauteur associée.

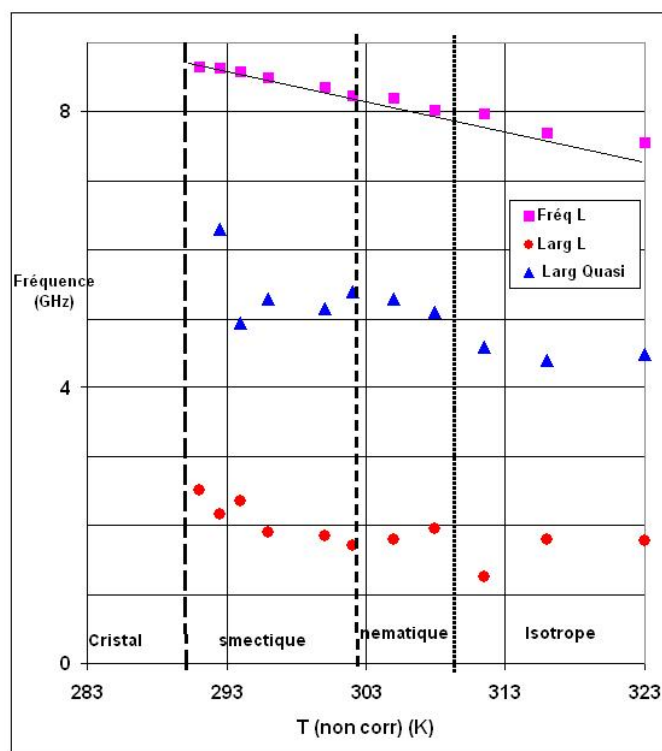


Figure 5.6 : Evolution de la fréquence du mode longitudinal du 8CB en volume suivant la température. Il est aussi représenté sur cette figure, l'évolution de la largeur de la diffusion quasiélastique.

De même, la largeur de la diffusion quasiélastique évolue légèrement sur le domaine en température sondée. En effet, dans la phase isotrope le mode de relaxation est centré sur 4.5 GHz correspondant à un temps de relaxation de 35 ps environ. En phase nématique, ce mode relaxe plus lentement suivant la température et est encore plus particulièrement affecté en phase smectique. Nous rappelons que ce sont les fluctuations diélectriques (électrons liés) des molécules qui contribuent à la diffusion Brillouin. Ainsi, le mouvement sondé dont le temps de relaxation fait 35 ps peut-être dû à une rotation des molécules autour de leurs axes longs ou du tumbling (rotation des molécules sur un cône) ou des mouvements rotatifs non complets des molécules. Lors de la cristallisation, aucun des modes n'est observé dans la fenêtre du spectromètre, traduisant la profonde modification physique du système.

5.1.2.3 8CB confiné dans la silice poreuse

Les spectres effectués pour le 8CB confiné dans la silice poreuse sont représentés sur la figure 5.7 suivante pour plusieurs températures allant de 323 à 238 K. Par rapport aux spectres obtenus pour la silice poreuse seule, nous remarquons une intensité diffusée qui est de 1 à 2 ordres de grandeur supérieure. D'autre part, à part pour le spectre à basse température à 238 K, nous observons une forte composante quasiélastique comme il a pu être observé pour le 8CB massif. A haute température, à 323 K, les modes longitudinaux sont fortement amortis et cet amortissement se réduit suivant l'abaissement de la température où à 288 K, il est possible d'observer le couple vers 16 GHz, ne différant pas ou peu par rapport aux valeurs trouvées pour la silice poreuse seule. D'autre part, à 302 K, un mode à très basses fréquences est observé dont l'attribution la plus probable est relative à un mode longitudinal se propageant tangentiellement à la couche poreuse.

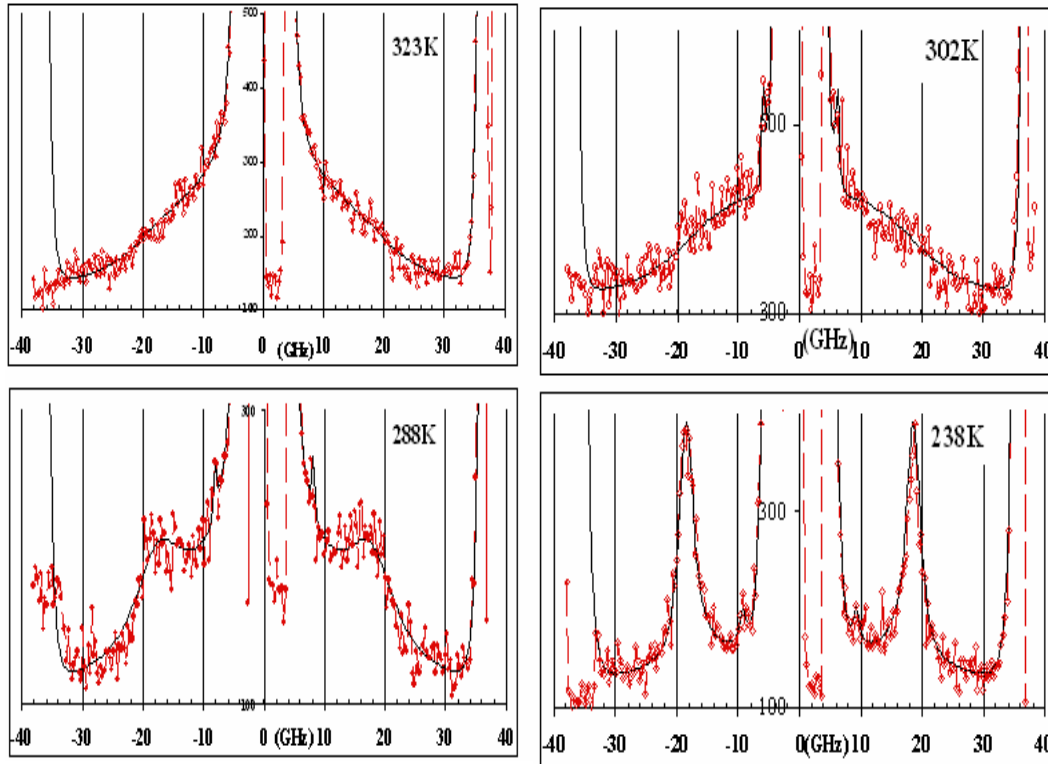


Figure 5.7 : Spectres de diffusion Brillouin pour le 8CB confiné dans la silice poreuse pour plusieurs températures de 323 à 238 K. A basse température (238 K), le spectre est décrit par un mode Brillouin se propageant suivant l'axe des pores. Le 8CB a cette température est cristallin et ne peut par effet de poroélasticité dissiper et amortir ce mode. Au contraire, pour les autres températures, où le 8CB est en phase mésomorphe et isotrope, l'amortissement du mode est amplifié suivant la valeur de la viscosité du 8CB confiné.

Le système silice poreuse remplie de 8CB constitue un milieu hétérogène complexe pour la propagation des ondes acoustiques. En termes d'impédance acoustique, la silice poreuse (remplie d'air) est encore plus hétérogène mais la viscosité de l'air, sa masse volumique ainsi que son pouvoir diffusant sont beaucoup plus faibles que ceux du 8CB et nous ne remarquons qu'un élargissement inhabituel des modes surtout ceux se propagent parallèlement aux pores.

Dans le cas du 8CB adhérant aux surfaces des pores de la silice, un couplage aux interfaces entre la silice rigide et le 8CB existera avec le même déplacement pour les deux matériaux. Ainsi, un entraînement réciproque des deux espèces par les mouvements thermiques de chacune sera possible. La dissipation résultante dépendra beaucoup de la taille des pores et de leurs variations ainsi que de la variation de la viscosité du 8CB. Ces phénomènes font l'objet de la théorie de la poroélasticité formulée par Biot [139].

Les expériences, en fonction de la température, ont été réalisées dans une cellule Linkam, qui nous a obligé à utiliser un angle d'incidence voisin d'une dizaine de degrés pour éviter d'éblouir le spectromètre diminuant notablement la possibilité de détecter les modes qui se propagent dans le plan de la couche ($Q_{\perp} \approx 0$).

Les spectres sont ajustés avec un quasiélastique Lorentzien et un profil d'oscillateurs amortis pour les deux autres modes observables. A haute température, la forme du spectre pourrait presque être décrite par un oscillateur suramorti unique, mais au vu de l'évolution vers les basses températures, il est plus raisonnable de décrire les spectres par l'addition d'un quasiélastique Lorentzien et d'un mode longitudinal fortement amorti. A cause du peu de

structure des spectres à haute température, la fréquence ainsi que la largeur du mode longitudinal ont été contraints à celles déterminées à basse température. De même, le rapport des intensités a été contraint de telle façon qu'il décrive une évolution linéaire pour le domaine en température supérieur à 290 K (figure 5.8). Dans ces conditions, la largeur du quasiélastique du 8CB tend à plus haute température des valeurs légèrement supérieures à celle du 8CB en volume sans toutefois trop s'en écarter (5-6 GHz).

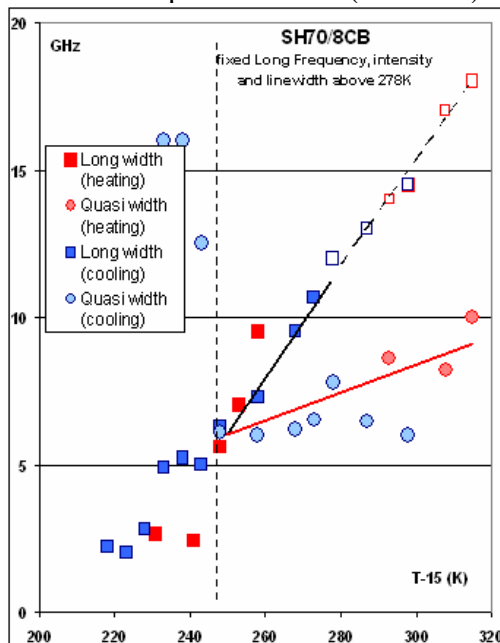


Figure 5.8 : Evolution des différents modes identifiés dans le cas du 8CB confiné dans la silice poreuse suivant la température.

La variation de largeur du longitudinal est à relier directement aux variations de la viscosité du 8CB. A basse température, quand la structure est gelée, la viscosité beaucoup plus forte dissipe moins l'énergie des vibrations de la silice, tandis qu'à plus haute température, nous obtenons un exemple unique d'un changement de régime oscillatoire suramorti par dissipation visqueuse dans les irrégularités des pores. Lors des expériences à température ambiante, nous pouvons remarquer la propagation dans le plan de la couche est loin d'être suramortie, ce qui est en accord avec une indépendance complète des pores voisins.

La valeur du quasiélastique pour les mêmes températures testées que le 8CB en volume est sensiblement la même que ce dernier matériau proche de 5-5.5 GHz. En effet, ce type de diffusion quasiélastique apparaissant à la fois en polarisations parallèles et croisées, est caractéristique de réorientations moléculaires mettant en jeu des molécules ou des groupements possédant une forte anisotropie de la polarisabilité qui peut-être due à des groupements phényles très anisotropes dont la réorientation s'effectue sur une échelle de l'ordre de quelques dizaines de ps.

Le mode de relaxation identifié, par la diffusion Brillouin, montre qu'il est peut affecter par le confinement. Cependant, l'effet de poroélasticité rend difficile d'extraire la composante quasiélastique du 8CB confiné. L'amortissement des modes vient, en effet, perturber de façon notable la procédure d'ajustement pour rendre compte la largeur de la composante quasiélastique ; d'autant plus que la diffusion quasiélastique du 8CB confiné peut éventuellement se coupler avec celle de la silice poreuse. Pour rendre compte, des effets du confinement sur la dynamique, nous proposons d'étendre la fenêtre spectrale via l'utilisation de la diffusion quasiélastique de neutrons qui fait l'objet du paragraphe suivant.

5.2 Diffusion quasiélastique incohérente de neutrons

Cette technique permet de sonder la dynamique individuelle des molécules par la diffusion incohérente des protons constituant le système moléculaire organique étudié. De ce fait, sans deutération majoritaire de certains hydrogènes (protons de la chaîne alkyle par exemple), tous les mouvements moléculaires (rotation, diffusion, tumbling...) peuvent être observés dans la limite de la gamme spectrale et de la résolution de l'appareil utilisé. Afin, d'avoir une vue d'ensemble sur la dynamique du 8CB confiné, deux spectromètres ont été employés.

5.2.1 Configuration expérimentale

Les expériences de diffusion quasiélastique de neutrons ont été menées avec des échantillons complètement hydrogénés et en utilisant le spectromètre haute résolution de rétro diffusion IN16 et le spectromètre à base de temps de vol G6.2 dont les présentations sont exposées dans le chapitre 2.

Due à la forte diffusion de la section incohérente des atomes d'hydrogène, la contribution des autres atomes à la fonction de diffusion mesurée $S_{inc}(Q, \omega)$ de même que la fonction de diffusion cohérente peuvent être négligées avec une bonne approximation. La configuration standard d'IN16 a été choisie, en utilisant une longueur d'onde incidente de 6,27 Å et la réflexion (111) des miroirs de silicium (analyseurs) conduisant à une résolution en énergie (FWHM) de 0,9 µeV. La gamme en énergie sondée est de 15 µeV avec une gamme en vecteur de diffusion comprise entre 0,2 et 1,9 Å⁻¹. Le spectromètre à temps de vol G6.2 permet d'étendre la gamme spectrale avec une résolution complémentaire (FWHM) de 107 µeV avec une longueur d'onde de 6 Å. La gamme en vecteur moment de transfert couvert par ce spectromètre dans cette configuration s'étend de 0.45 à 1.95 Å⁻¹.

Les échantillons de silicium poreux sont placés dans la même cellule échantillon utilisée pour les expériences de diffraction. Un cryofour ainsi qu'un displax ont été utilisés sur IN16 (et respectivement sur G6.2) dans le but de réguler la température dans le domaine compris entre 10 et 340 K (et 100 à 340 K pour G6.2).

Différentes orientations de moment de transfert Q (incidence rasante, normale, 45 et 135°) ont pu être obtenues par une simple rotation de la cellule échantillon. Sur IN16, les incidences rasantes et normales correspondent à des vecteurs Q étant à peu près parallèles et perpendiculaires aux axes des pores pour les détecteurs aux plus faibles valeurs de moments de transfert (i.e. de l'ordre de 0.2 Å⁻¹). Ces deux géométries de diffusion n'ont pu être sondées sur G6.2 puisque l'angle de diffraction le plus petit possible d'atteindre est de $2\theta=25.5^\circ$. Les incidences des échantillons à 45 et 135° ont été utilisées pour les deux spectromètres et correspondent à des vecteurs moments de transfert Q étant perpendiculaires et parallèles à l'axe des pores pour des valeurs autour de 1.5 Å⁻¹.

L'emploi de programmes conventionnels comme sqw à l'I.L.L. ou Quensh au L.L.B., permet de corriger les spectres expérimentaux de la contribution de la cellule vide et de l'efficacité des détecteurs.

5.2.2 Résultats et discussion

Dans le chapitre 2, nous avons vu que la fonction de diffusion intermédiaire incohérente (self) $I_{inc}(Q,t)$ relative s'écrit [109] :

$$I_{inc}(Q,t) = \left\langle e^{-iQr_a(t)} e^{iQr_a(0)} \right\rangle$$

Cette fonction rend compte du mouvement d'un diffuseur et permet de décrire les mouvements des molécules. En effectuant la transformée de Fourier par rapport au temps, nous obtenons la fonction incohérente de neutrons $S_{inc}(Q,\omega)$. Cette fonction s'exprime par le produit de convolution des différents mouvements discernables (vibrations, rotations et mouvements diffusifs) que peuvent effectuer les molécules :

$$S_{inc}(Q,\omega) = S_{vib}(Q,\omega) \otimes S_{itans}(Q,\omega) \otimes S_{rot}(Q,\omega)$$

Avec $S_{vib}(Q,\omega)$ qui correspond au Debye-Waller reflétant les mouvements vibrationnels :

$$S_{vib}(Q,\omega) = \exp\left(-\frac{\langle u^2 \rangle Q^2}{3}\right),$$

$S_{trans}(Q,\omega)$ représente un mouvement translationnel des molécules :

$$S_{trans}(Q,\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{DQ^2}{\omega^2 + (DQ^2)^2}.$$

Cette composante ne montre aucune contribution élastique indiquant que le mouvement diffusif n'est pas localisé sur une partie de l'espace et les spectres montrent suivant Q un élargissement de leur largeur. A la différence, le terme de rotation $S_{rot}(Q,\omega)$ possède un terme élastique qui rend compte que les mouvements sont localisés dans l'espace :

$$S_{rot}(Q,\omega) = A(Q)\delta(\omega) + (1 - A(Q))S_2(Q,\omega),$$

avec $S_2(Q,\omega)$, une fonction propre au mouvement et $A(Q)$ (EISF) représentant la forme du mouvement dans l'espace.

La fonction de diffusion incohérente s'écrit plus communément sous la forme suivante incluant les différents termes exposés précédemment :

$$S_{inc}(Q,\omega) = \exp\left(-\frac{\langle u^2 \rangle Q^2}{3}\right) \left[A(Q)\delta(\omega) + (1 - A(Q))S_{quasi}(Q,\omega) \right]$$

où $S_{quasi}(Q,\omega)$ est la composante quasiélastique résultant des différents processus de relaxation.

5.2.2.1 Spectres de diffusion quasiélastique incohérente de neutrons

Nous présentons ici les spectres de diffusion quasiélastique incohérente de neutrons qui ont été réalisés par le spectromètre à rétrodiffusion IN16 pour le 8CB en volume et confiné. Pour le 8CB en volume, une étude complète a pu être menée sur l'origine des processus dynamiques pouvant être observés par la fenêtre dynamique d'IN16. Par contre, pour le 8CB confiné dans le silicium poreux, nous présentons les spectres en n'insistant pas sur l'assignation des processus dynamiques qui nécessitent des développements ultérieurs, mais discutons des effets qualitatifs du confinement sur la dynamique du cristal liquide confiné par rapport au 8CB en volume.

5.2.2.1.1 8CB en volume

Les spectres de diffusion quasiélastique ont été mesurés pour deux températures 315 K, en phase isotrope et à 296 K, en phase smectique A sur l'ensemble des vecteurs de moment de transfert accessibles de 0,2 et 1,9 Å⁻¹.

5.2.2.1.1.1 Diffusion translationnelle dans une phase isotrope

La figure 5.9 montre plusieurs spectres obtenus à la température de 315 K (liquide isotrope).

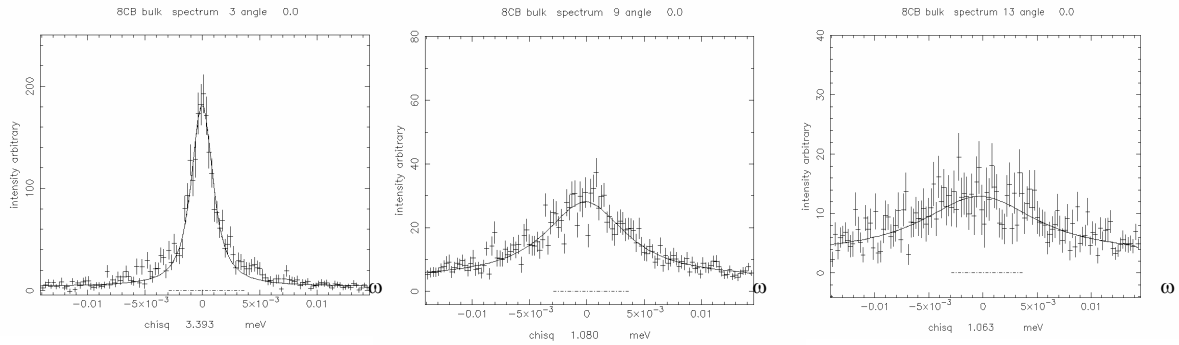


Figure 5.9 : Spectres $S_{inc}(Q, \omega)$ pour différentes valeurs de vecteurs de diffusion ($Q=0,434, 1,062$ et $1,417$ Å⁻¹) pour le 8CB en volume à la température de 315 K. Une seule composante Lorentzienne (ligne noire) suffit à décrire les spectres expérimentaux.

Les spectres présentés ne montrent aucune composante élastique et l'évolution des spectres suivant le vecteur de diffusion Q présente un élargissement de la forme des spectres, qui laisse penser à une dynamique purement diffusionnelle des molécules de cristal liquide. Le modèle le plus simple permettant de rendre compte de cette dynamique est d'affiner les spectres expérimentaux avec une fonction Lorentzienne dont la largeur à demi-hauteur (FWHM) correspond au paramètre DQ^2 et dont l'expression est :

$$S_{inc}(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{DQ^2}{\omega^2 + (DQ^2)^2}$$

Dans notre cas, nous avons ajusté nos résultats expérimentaux en utilisant une seule fonction Lorentzienne dont l'accord est représenté sur la figure 5.9 où l'affinement est symbolisé par une ligne continue. Le tracé de la largeur à demi hauteur en fonction de Q^2 est représenté sur la figure 5.10 suivante. Nous obtenons une droite dont la pente correspond au coefficient d'autodiffusion des molécules. La valeur obtenue pour ce coefficient de diffusion est égale à $D=0.61 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Par la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à gradients de champs, où la dynamique mesurée s'étale sur une échelle spatiale de l'ordre du micromètre, les coefficients de diffusion mesurés pour du 8CB orienté sont de l'ordre de $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [140]. Avec la diffusion quasiélastique incohérente de neutrons, les mouvements sondés sont de l'ordre de la dizaine d'Angström reflétant la dynamique locale des molécules. Les valeurs déterminées pour les coefficients de diffusion par DQEN montrent le parfait accord entre les deux techniques où le mouvement sondé sur la dizaine d'Angström est le même que la diffusion à plus longue portée.

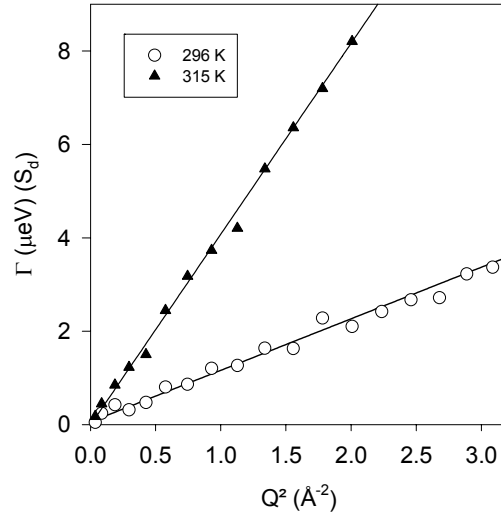


Figure 5.10 : Evolution de la largeur à demi hauteur des composantes diffusionnelles Lorentziennes suivant le carré de la valeur des vecteurs de diffusion pour la phase isotrope du 8CB en volume à 315 K. Il est ajouté sur le même graphique la composante diffusionnelle de la phase smectique A du 8CB en volume à 296 K. L'évolution linéaire de ces largeurs suivant Q^2 permet d'extraire la valeur du coefficient d'autodiffusion pour ces deux températures.

5.2.2.1.1.2 Dynamique dans une phase orientée : la phase smectique

La figure 5.11 présente quelques spectres à des valeurs de vecteurs moments diffusion particuliers correspondant aux positions des différents détecteurs en 2θ du spectromètre IN16 pour la température de 296 K où le 8CB est en phase smectique.

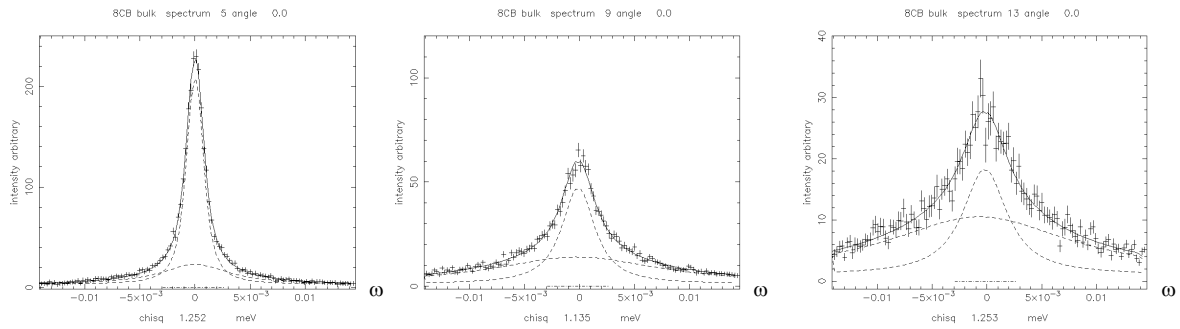


Figure 5.11 : Spectres $S_{inc}(Q, \omega)$ pour différentes valeurs de vecteurs de diffusion ($Q=0,434, 1,062$ et $1,417 \text{ Å}^{-1}$) pour le 8CB en volume à la température de 296 K. Les courbes en lignes continues de chaque graphique représentent les composantes Lorentziennes nécessaires pour ajuster nos résultats expérimentaux.

De même que pour 315 K, le cas isotrope, les spectres ne montrent pas de contribution élastique pour l'ensemble des vecteurs de diffusion enregistrés. Toutes les molécules sont donc impliquées dans un mouvement de diffusion translationnel. Cependant, à cette température, le système est en phase SmA, une phase anisotrope. Ainsi, nous pouvons nous attendre à mouvement diffusif anisotrope avec un coefficient de diffusion $D_{//}$ parallèle aux couches et D_{\perp} reflétant la diffusion dans la couche. Nous avons testé cette approche de diffusion anisotrope pour rendre compte les spectres incohérents $S_{inc}(Q, \omega)$, de même que le modèle de diffusion développé par J. Dianoux *et al.* [141, 142], d'une molécule diffusant dans un potentiel cosinus comme c'est le cas pour la modulation de densité des couches smectiques. Aucun de ces modèles n'a été à lui seul capable de rendre compte d'une diffusion satisfaisante. Ainsi, nous proposons d'ajuster nos données en utilisant deux composantes

Lorentziennes. Ces deux fonctions permettent de rendre compte d'un mouvement de diffusion, dont le temps caractéristique peut être cerné dans la fenêtre d'énergie de mesure de IN16 et d'un autre processus relaxationnel (rotations, tumbling..) dont le mouvement est délimité dans l'espace et donc dépend de Q . Ces deux mouvements sont d'origine différente et peuvent évoluer de manière indépendante et donc peuvent être facilement découplés. L'accord entre le modèle mathématique et les spectres expérimentaux est aussi représenté sur la figure 5.11. Dans cette optique, la fonction de diffusion quasiélastique incohérente $S_{quasi}(Q, \omega)$ s'écrit :

$$S_{quasi}(Q, \omega) = A(q) \otimes S_d(\omega) + [(1 - A(Q))S_d(\omega) \otimes S_2(Q, \omega)]$$

où $S_d(\omega)$ correspond à la fonction de diffusion qui s'écrit sous la forme d'une Lorentzienne comme il a été explicité précédemment, et $S_2(Q, \omega)$, la deuxième composante dynamique qui doit correspondre à un mouvement de rotation et donc contient une intensité élastique.

La première fonction décrit un processus purement diffusif de la même façon qu'il a été effectué pour la diffusion translationnelle dans une phase isotrope (figure 5.10). En effet, la largeur à demi-hauteur de la première composante Lorentzienne montre une évolution linéaire suivant le carré du vecteur de diffusion. De même que pour le traitement établi à plus haute température à 315 K, un coefficient d'autodiffusion isotrope peut être déduit qui vaut $0.16 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et qui est toujours de l'ordre de grandeur des résultats trouvés par RMN. La différence entre ces valeurs déterminées pour les deux températures est due à un effet thermique.

Pour la deuxième composante, dont la largeur à demi hauteur est représentée sur la figure 5.12 suivante :

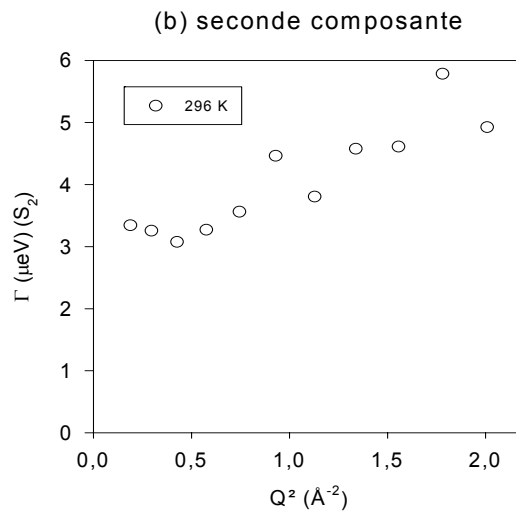


Figure 5.12 : Evolution de largeur à demi hauteur de deuxième composante Lorentzienne suivant le carré de la valeur des vecteurs de diffusion pour le 8CB en phase SmA à 296 K. La largeur est quasiment constante pour la gamme de Q^2 sondée et montre un mouvement localisé dans l'espace comme le prouve l'évolution de l'EISF associé montré sur la figure 5.13 suivante

La largeur à demi-hauteur reste constante pour la gamme de vecteur de diffusion enregistré, il est plus difficile d'assigner un mouvement "propre" du fait que tous les protons de la molécule contribuent au signal diffusé. Dans la fenêtre d'énergie de mesure par le spectromètre IN16 qui s'étend sur un domaine de 15 μeV , les modes de relaxation pouvant intervenir et au vu de l'évolution de l'EISF (figure 5.13) associé à ce mouvement sont des modes de rotation ou de tumbling comme il a pu être identifié par des mesures de spectroscopie diélectrique.

Nous devons mentionner que le 8CB n'a pas subi de deutération spécifique qui aurait permis de cerner avec exactitude la nature du mouvement de la composante $S_2(Q, \omega)$. D'autre part, les intensités intégrées sont calculées sur la fenêtre spectrale du spectromètre haute résolution et peuvent de ce fait être sous estimées par rapport à la contribution réelle de la contribution des composantes sur une échelle de temps élargie. Néanmoins, il est possible d'appréhender la nature de ce mouvement en traçant l'intensité élastique $A(Q)$ suivant les vecteurs de diffusion Q . La fonction de diffusion quasiélastique $S_{\text{quasi}}(Q, \omega)$ étant normée à 1 (probabilité qu'un neutron diffuse après interaction avec un proton), l'intensité élastique $A(Q)$

s'écrit : $A(Q) = \frac{I_{S_d(Q, \omega)}}{I_{S_d(Q, \omega)} + I_{S_2(Q, \omega)}}$, avec $I_{S_d(Q, \omega)}$, l'intégrale de la composante de diffusion translationnelle suivant, et $I_{S_2(Q, \omega)}$, l'intégrale de la deuxième composante rendant compte d'un mouvement de réorientation restreinte. La figure 5.13 montre l'évolution de $A(Q)$ suivant Q :

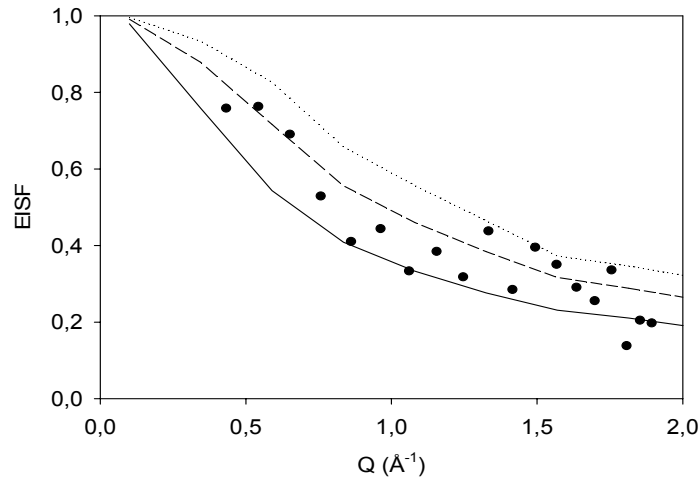


Figure 5.13 : EISF $A(Q)$ correspondant à la deuxième composante quasiélastique de la fonction de diffusion $S_{\text{inc}}(Q, \omega)$. Les lignes montrent la simulation de l'EISF correspondant à un mode de tumbling dont l'ouverture est de 26° (ligne continue), 16° (ligne hachurée) et 11° (ligne pointillée).

La variation de $A(Q)$ suivant Q décrit une décroissance exponentielle qui peut-être attendue dans le cas d'une diffusion isotrope sur un cercle ou d'un mode de tumbling (rotation de la molécule le long de son grand axe décrivant un cône). Une simulation a permis de confirmer l'hypothèse de ce type de mouvement (tumbling) en regard de l'EISF et des temps de relaxation caractéristique déduits de cette analyse.

2.2.1.2 8CB confiné dans le silicium poreux

Nous avons effectué plusieurs spectres à différentes orientations et à plusieurs températures de 296 K à 255 K dans le domaine en température où le système se présente sous la phase smectique à courte portée. Les spectres réalisés à 296 K, corrigés au préalable de la cellule échantillon, de la contribution des matrices poreuses et normalisés par rapport à l'échantillon à basse température (10K) pour le 8CB confiné dans le silicium poreux sont présentés sur la figure 5.14 suivante.

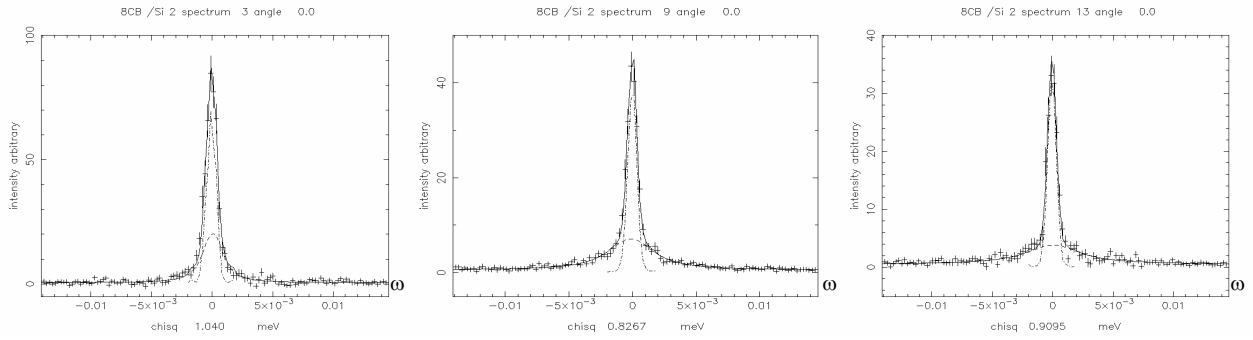


Figure 5.14 : Spectres $S_{inc}(Q, \omega)$ pour différentes valeurs de vecteurs de diffusion ($Q=0,434, 1,062$ et $1,417 \text{ \AA}^{-1}$) pour le 8CB confiné dans le silicium poreux à la température de 296 K. Les courbes en lignes continues de chaque graphique représentent une composante Lorentzienne et un pic élastique utilisés pour accorder nos résultats expérimentaux.

Les spectres sont complètement différents de ceux obtenus pour le 8CB en volume. Nous observons une forte contribution élastique pour tous les vecteurs de diffusion et un fond de faible intensité qui peut-être modélisé par une fonction Lorentzienne. La forte contribution élastique présente à toutes valeurs de Q signifie qu'une grande partie des modes relaxationnels existants à cette même température pour le 8CB en volume sont extrêmement ralentis ou restreints dans l'espace et sont compris dans la résolution expérimentale du spectromètre. La deuxième composante utilisée contribue à représenter la composante quasiélastique dont certains modes relaxationnels sont présents dans la fenêtre spectrale de mesure.

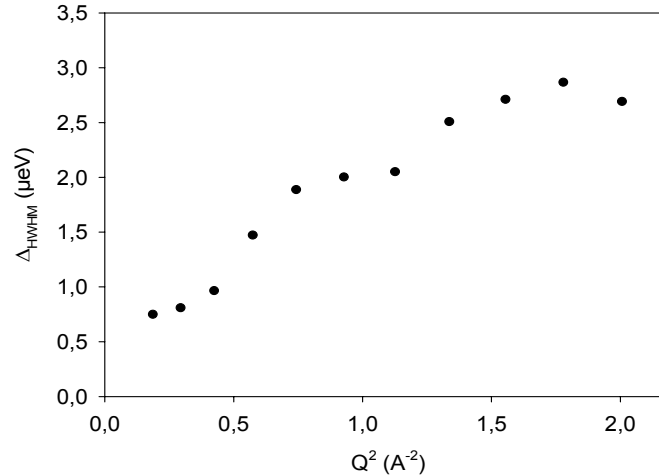


Figure 5.15 : Evolution de la largeur à demi hauteur de la composante quasiélastique en fonction du carré du vecteur de diffusion.

La largeur à demi-hauteur de cette fonction Lorentzienne montre une évolution suivant Q complètement différente de celle observée pour le 8CB en volume. En effet, la largeur de la deuxième composante décrivant les spectres du 8CB en volume à 296 K est constante et centrée vers 3.75 μeV tandis que celle du 8CB confiné croît progressivement jusqu'à 1.8 Å puis semble rester constante par la suite. L'argument tenu pour le 8CB en volume sur la nature des molécules totalement hydrogénées tient aussi pour le 8CB dans le silicium poreux, il est difficile de cerner ce type de mouvement. Toutefois, en confiné les mouvements sondés

présentent des temps de relaxation plus lent que pour le 8CB en volume, ce qui est consistant avec les expériences réalisées sur des liquides simples confinés.

L'étude de ce ralentissement en fonction de la température par rapport au 8CB en volume est possible en exprimant la dynamique en terme de fenêtres élastiques (MFE) et de déplacements quadratiques moyens (DQM).

5.2.2.2 Discussion sur la dynamique en température

Au vu des précédents résultats sur la contribution élastique présente sur les spectres élastiques, nous proposons d'étudier son comportement suivant la température et de la comparer de manière qualitative au 8CB en volume. Cette étude en température de la dynamique du cristal liquide est discutée par l'évolution des mesures de fenêtres élastiques (MFE) enregistrées sur les deux spectromètres. Les scans réalisés reflètent la contribution élastique intervenant dans la résolution expérimentale. A basse température, il est difficile de différencier, du fait de la finesse de la composante quasiélastique, ce terme de la résolution expérimentale, entraînant une augmentation de la contribution élastique (EISF) qui à basse température vaut un. Le raisonnement inverse intervient pour une certaine température, où cette fois-ci, le terme quasiélastique devient extrêmement large qui entraîne par conséquent une baisse de l'intensité élastique mesurée. Par MFE, les processus relaxationnels peuvent être aisément détectés.

En plus des informations pertinentes obtenues sur le système étudié par le scan élastique en température, la dépendance en Q^2 du logarithme de l'intensité élastique permet de mesurer le déplacement quadratique moyen (DQM) $\langle u^2 \rangle$ des modes vibrationnels présents à basse température. Dans l'approximation harmonique d'un solide, $\langle u^2 \rangle$ doit croître linéairement avec la température. Cependant, quand les processus relaxationnels sortent de la fenêtre élastique, l'approximation harmonique n'est plus valable. Dans ce cas, une contribution de l'EISF $A(Q)$ s'ajoute à la partie purement vibrationnelle et contribue à un DQM effectif $\langle u_{eff}^2 \rangle$.

5.2.2.2.1 Scans en température des mesures de fenêtres élastiques

Les MFE ont été menées sur IN16 en stoppant le doppler et sur la plage en température allant de 10 à 340 K. Pour G6.2, les MFE se sont effectuées par intégration de l'intensité sur une fenêtre énergétique 7 fois plus large qu'IN16 sur la gamme en température de 100 à 340 K. Les scans en température ont été enregistrés pour une rampe de 0.5 K.min⁻¹ tant pour le réchauffement que pour le refroidissement. La figure 5.16 montre l'intensité élastique mesurée après intégration sur l'ensemble des angles sondés afin d'améliorer la qualité du signal.

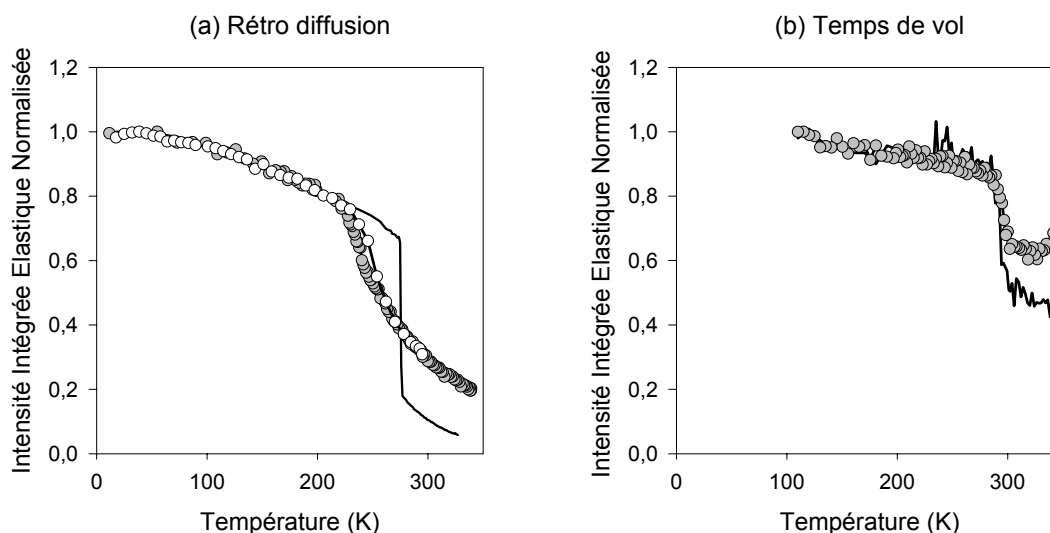


Figure 5.16 : Diffusion élastique du 8CB confiné dans le silicium poreux (ronds) et du 8CB en volume (ligne noire), mesuré pour deux résolutions de fenêtres élastiques avec des spectromètres de a) rétrodiffusion (IN16) et b) temps de vol (G6.2). Seuls les scans obtenus au réchauffement (ronds blancs) et au refroidissement (ronds noirs) pour le 8CB confiné sont représentés, tous les autres scans ont été obtenus au refroidissement. L'intensité est corrigée de la contribution de la cellule vide, intégrée de 0.4 à 1.9 Å⁻¹ et normalisée par rapport à la plus basse température.

Dans le cas de la figure 5.16, l'intensité élastique mesurée reflète la contribution de la fonction de diffusion qui correspond à la composante exclusivement élastique (EISF) dans l'expression de la fonction de diffusion incohérente et aussi une part des processus de relaxation qui surviennent à basse fréquence en entrant dans la résolution du spectromètre. Pour le 8CB en volume, l'intensité élastique est relativement basse (égal à 2 % de sa valeur maximale), qui est typique pour un liquide où les processus de relaxation correspondent à un très large quasiélastique. La large résolution spectrale de G6.2, comparativement à IN16 conduit à une plus forte intensité élastique pour la même température. L'intensité élastique du 8CB en volume augmente progressivement lorsque la température décroît de l'état liquide à la température de 275 K. Un saut marqué de l'intensité survient à cette dernière température qui par la suite croît modérément jusqu'aux plus basses températures mesurées. Cette discontinuité est assignée à la cristallisation du système. Au dessus de cette température de cristallisation, les processus rapides de relaxation moléculaire mis en évidence par cette technique se ralentissent progressivement suivant l'abaissement de la température. Cependant, cette dynamique n'est pas fortement affectée par les ordres des phases mésomorphes puisque aucune signature des transitions SmA-N ou I-N n'a été observée. Ceci est contraire de la cristallisation, qui mène dans ce cas à un gel total des processus de relaxation cernés par cette technique. Dans la phase cristal, les seuls degrés de liberté pouvant contribuer à la dépendance avec la température sont attribués aux librations des groupements méthyles et au facteur de Deybe-Waller comprenant des modes vibrationnels inter et intramoléculaires.

Les intensités élastiques mesurées en géométrie confinée au refroidissement et au réchauffement sont symbolisés par des ronds gris et blancs respectivement. Il est intéressant de noter que la composante élastique restante est grande même au dessus du point de clarification (20 % à 315 K). Cela indique que le confinement introduit des processus de relaxation beaucoup plus lents ou restreints que dans la phase liquide. L'intensité élastique mesurée par IN16 augmente progressivement au refroidissement. Par contre, elle ne présente pas de transition marquée comme pour le 8CB en volume lors de la cristallisation. L'intensité élastique atteint, à 220 K, la branche de l'intensité élastique du 8CB en volume, ce qui suggère que la totalité de la cristallisation n'est pas complète au dessus de cette température. Comme il

est indiqué dans le chapitre 3, cette observation reflète les différents comportements de phase entre le 8CB en volume et confiné. Nous avons vu que le 8CB confiné dans le silicium poreux se transforme progressivement en une phase smectique dont l'ordre n'est plus qu'à courte portée et qui cristallise pour des températures inférieures à 250 K. La variation de l'intensité élastique suivant la température démontre clairement le ralentissement de la dynamique de cette phase particulière avec l'abaissement de la température. Il est utile de mentionner que la large résolution spectrale de G6.2 ne permet pas d'acquérir le ralentissement de la dynamique de cette phase, qui entre dans la résolution expérimentale à 285 K comme il est représenté sur la figure 5.16. Au dessous de cette température, la complète transformation de la phase smectique dans deux phases polymorphes distinctes survient sur un large domaine en température de 250 à 220 K. Ce comportement est à relier avec l'augmentation graduelle de la composante élastique dans ce domaine en température, qui s'étend à basse température avec un ralentissement de la dynamique observé dans le cas des phases mésomorphes pour le 8CB en volume. Au réchauffement, l'existence d'une boucle d'hystérésis est observée pour le silicium poreux dans la gamme en température allant de 220 à 250 K. Passé ce résultat, reflétant le caractère premier ordre de la fusion, le comportement de la dynamique est complètement réversible. Ceci est en accord avec les mesures structurales par diffraction de neutrons et par microRaman.

5.2.2.2.2 Déplacement quadratique moyen

Les modes vibrationnels de haute fréquence qui s'étendent au dessus de la fenêtre d'énergie quasiélastique contribuent essentiellement en termes du facteur de Debye-Waller. A très basse température, lorsque les modes relaxationnels sont gelés, le facteur de Debye Waller contient la dépendance en température et en q de l'intensité élastique obtenue par MFE. Ceci est confirmé par une dépendance linéaire du logarithme de l'intensité élastique avec Q^2 [109]. Bien qu'à haute température, l'approximation harmonique ne soit plus valide, il est toutefois possible d'estimer un DQM effectif $\langle u_{eff}^2 \rangle$ comme il est représenté sur la figure 5.17.

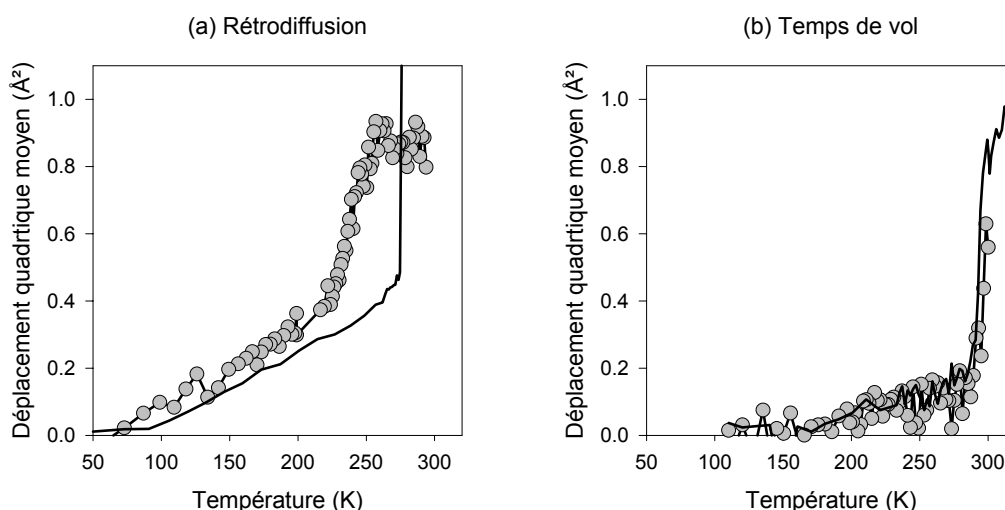


Figure 5.17 : Déplacement quadratique moyen du 8CB confiné dans le silicium poreux (ronds) et du 8CB en volume (ligne noire) au refroidissement obtenue par des spectromètres de a) rétrodiffusion (IN16) et b) temps de vol (G6.2) mesuré au refroidissement.

La variation en température de $\langle u_{eff}^2 \rangle$ pour le 8CB en volume montre trois régimes distincts. Au dessous de 100 K, dans l'état cristallin, un accroissement linéaire de $\langle u_{eff}^2 \rangle$ suivant la température est observée (figure 5.17) qui est consistant avec l'approximation de Debye concernant une phase solide. D'autres processus relaxationnels rapides (intramoléculaires) comme les mouvements de bout de chaînes ou de rotation des groupements méthyles contribuent à la valeur du $\langle u_{eff}^2 \rangle$ dans les phases cristallines dès 100 K. Ensuite, la forte baisse du $\langle u_{eff}^2 \rangle$ de 2 à 0.3 Å² fournit une signature évidente de la cristallisation durant le scan en refroidissement.

Le 8CB confiné offre un tout autre scénario, qui dépend de la résolution expérimentale en énergie. Les expériences réalisées sur IN16 révèlent 4 régimes distincts. Au dessous de 220 K, le $\langle u_{eff}^2 \rangle$ montre un comportement similaire à celui d'un solide. En effet, en deçà de 100 K, des processus purement vibrationnels sont identifiés et suivent une loi linéaire suivant la température. Dans le domaine en température entre 100 et 220 K, d'autres processus relaxationnels rapides viennent s'ajouter et sont attribués à des mouvements de bouts de chaînes. Entre 220 et 250 K, le $\langle u_{eff}^2 \rangle$ augmente progressivement avec cependant une pente plus importante que dans le précédent régime. Dans ce domaine en température, le $\langle u_{eff}^2 \rangle$ mesuré comprend des processus relaxationnels qui interviennent dans la composante quasiélastique. Enfin, une quatrième région au dessus de 250 K, correspondant à un plateau d'environ 1 Å² peut être identifiée. Dans ce domaine de haute température, les basses valeurs de $\langle u_{eff}^2 \rangle$ comparées à celles du 8CB en volume ne peuvent être directement attribuées à des modes de relaxation bien définis du à la non sélection des protons des molécules de 8CB. Au refroidissement, l'abaissement de $\langle u_{eff}^2 \rangle$ est progressif, où l'ensemble des modes relaxationnels et vibrationnels de la phase smectique à courte portée interviennent, et est à opposer au saut abrupt observé pour le 8CB en volume, attribué à la cristallisation. Intervient ensuite la cristallisation qui s'étale sur un vaste domaine de 250 à 220 K comme il est exposé dans le chapitre 3 (figure 3.16 où le système montre une coexistence de phase entre la phase smectique à courte portée et deux phases polymorphes cristallines. Ceci implique une variation continue de $\langle u_{eff}^2 \rangle$ de la phase confinée des hautes températures aux valeurs relatives des phases solides observées par les expériences de rétrodiffusion. Ces processus de relaxation observés dans ce domaine intermédiaire en température sont sûrement trop lents pour être constatés par le spectromètre à base de temps de vol.

5.2.2.2.3 Effets de la géométrie des canaux sur la dynamique

Nous avons vu dans le chapitre 4 la forte corrélation qui existe entre la forme cylindrique des nanopores et l'anisotropie des phases cristal liquides. La diffusion Raman polarisée et l'ellipsométrie spectroscopique ont montré que les molécules de 8CB s'orientent préférentiellement suivant l'axe principal des nanocanaux. Dans cet objectif, il est aussi intéressant de caractériser la dynamique et d'identifier si celle-ci est anisotrope. La figure 5.18 montre l'intensité élastique enregistrée pour différentes orientations en fonction de la température pour G6.2 et du vecteur Q pour IN16 respectivement.

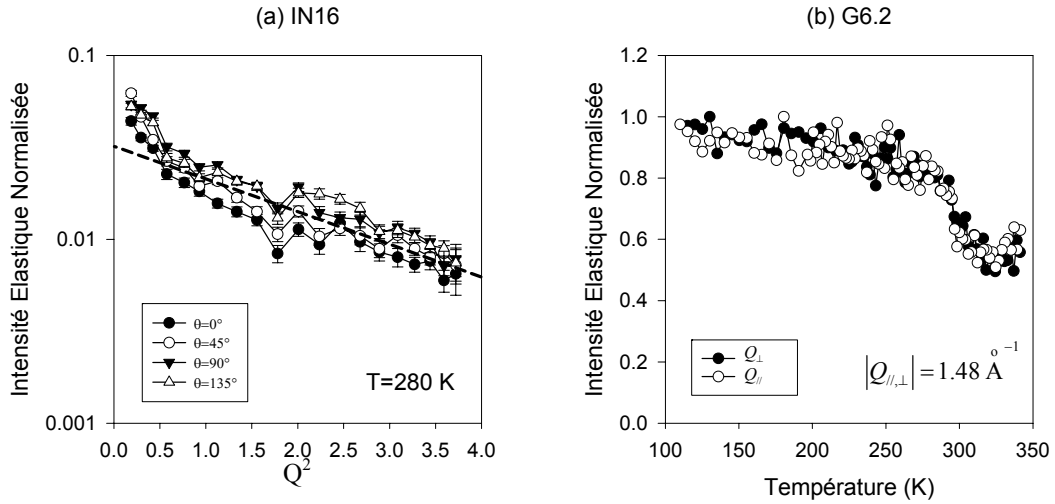


Figure 5.18 : a) Dépendance suivant Q de l'intensité élastique mesurée par rétrodiffusion (IN16) à la température de 280 K confiné dans le silicium poreux pour différents angles entre le faisceau de neutrons incidents et les échantillons de silicium. b) Dépendance suivant la température de l'intensité élastique mesurée par temps de vol (G6.2) du 8CB confiné dans le silicium poreux avec un moment de transfert parallèle ou perpendiculaire à l'axe des pores.

L'intensité élastique normalisée suivant Q^2 montre la même évolution pour l'ensemble des orientations testées (de $\theta=0$ à 135°). En effet, le comportement du logarithme suivant Q^2 est une fonction linéaire dont le coefficient directeur représente le Debye-Waller effectif $\langle u_{eff}^2 \rangle$. Toutefois, à faible valeur de Q^2 , l'intensité élastique est amplifiée, qui peut-être due à une contribution cohérente à ces faibles valeurs de q au voisinage du pic de Bragg de la Smectique. De même, le graphique 5.18 b) représente les scans de l'intensité normalisée suivant la température obtenue sur G6.2 montre le même comportement pour les deux orientations ($\theta=45$ et 135°).

Aucune signature d'un caractère anisotrope n'a pu être mis en évidence parmi les quantités dynamiques mesurées. Ceci est à relier aux forts moments de transfert Q accessibles et aux échelles de temps relativement étroites obtenues par les spectromètres de diffusion quasiélastique qui permettent de sonder plutôt une dynamique locale (voire les valeurs de DQM relativement faibles) où l'anisotropie du système ne peut être ressentie.

Conclusion et Perspectives

Conclusion et Perspectives

Les propriétés physico-chimiques des systèmes moléculaires de taille nanométrique sont généralement en rupture par rapport aux mêmes systèmes de taille macro- voire microscopique. Ces phénomènes sont en particulier observés pour les systèmes confinés dans des matériaux mésoporeux. Dans ce cas, de nombreux effets sont impliqués (taille finie, basse dimensionnalité, énergie interfaciale, désordre gelé) qui modifient les transitions de phases, la structure et la dynamique de la phase confinée.

En considérant le cas de cristaux-liquides, nous avons souhaité étendre les études menées sur des liquides simples et liquides vitrifiables en géométrie confinée. Ces systèmes modèles permettent ainsi d'étudier d'autres phénomènes associés à l'existence de fortes corrélations orientationnelles dans le fluide, à différents ordres structuraux et à un diagramme de phase riche. Par rapport à des études récentes sur les cristaux-liquides confinés, nous avons souhaité orienter notre recherche vers un confinement drastique (de l'ordre de 300 Å), dans des canaux unidimensionnels de silicium poreux qui permettent d'introduire de forts effets de désordre gelé anisotrope. Cette première réalisation d'un tel désordre gelé anisotrope a ouvert des perspectives nouvelles, notamment concernant la question des transitions continues, qui viennent élargir le champ couvert par des confinements anisotropes réguliers (anopores, nuclepores) ou désordonnés isotropes (aérogels, aérosils).

L'utilisation de techniques complémentaires a permis de décrire la structure, l'organisation ainsi que la dynamique des molécules de 8CB confinées dans le silicium poreux colonnaire en fonction de la température. Un point important de ce travail a été de montrer que les molécules de 8CB s'orientent préférentiellement suivant la géométrie imposée par les matrices de confinement. Le couplage entre l'anisotropie des phases cristal liquide avec la géométrie cylindrique des nanopores a pu être ainsi caractérisé par la spectroscopie microRaman et par l'ellipsométrie spectroscopique.

Par diffraction de neutrons à petits angles et en employant un diffractomètre deux axes, nous avons pu construire le diagramme de phase du 8CB confiné dans l'alumine ainsi que dans le silicium poreux. Dans l'alumine poreuse, la séquence de phase du 8CB est conservée : le système passe de la phase isotrope à haute température à une organisation nématique puis smectique A et cristallise par la suite. Ces transitions sont simplement décalées et les divergences des longueurs de corrélation sont interrompues. Cet exemple illustre bien les effets d'interaction interfaciale et de taille finie introduits par confinement. Le confinement du 8CB dans le silicium donne à basse température des phases cristallines nouvelles.

Par ailleurs, la forte irrégularité de la surface interne des pores conduit effectivement à un effet de désordre gelé dont les principales répercussions concernent la transition SmA-N. Celle-ci est supprimée, laissant place à la croissance progressive d'un ordre smectique à courte portée sur un large domaine en température. Nous avons pu démontrer que ce phénomène ne peut s'expliquer en termes de simples effets de taille finie ou d'énergie de surface (type Gibbs-Thomson) mais résulte d'une compétition entre la densité de désordre et l'énergie élastique des couches. La modification de la nature chimique de la surface interne des pores, rendue hydrophobe par silanisation, ne perturbe que très légèrement le comportement thermodynamique du système confiné. L'orientation des nanophases est maintenue suivant l'axe des nanopores malgré un ancrage à priori homéotrope. De plus, les

longueurs de corrélation des nanodomains smectiques suivent la même évolution progressive à basse température. La similarité entre le silicium non traité et greffé démontre que la nature extrêmement irrégulière de la surface conduit à une interaction moyenne similaire et fortement destructurante qui s'exprime sous la forme d'un très fort effet de désordre gelé quelque soit la direction d'ancrage des molécules. C'est la forte anisotropie de la géométrie unidimensionnelle de confinement qui conduit à une croissance privilégiée des domaines nanométriques formés dans la direction principale de l'axe des pores.

La dynamique du 8CB confiné dans le silicium poreux a pu être étudiée par diverses techniques : diffusion de la lumière Brillouin et diffusion quasiélastique de neutrons. Par la première technique, les modes de relaxation de l'ordre de la trentaine de ps n'ont pas montré de changement notables suivant le système étudié (en volume ou confiné). La diffusion quasiélastique de neutrons nous a permis dans un premier temps de caractériser la dynamique du 8CB en volume dans sa phase isotrope et smectique, où des coefficients de diffusion ont pu être extraits et sont cohérents à des mesures par la résonance magnétique nucléaire (RMN). Par contre, la dynamique du 8CB dans le silicium poreux est extrêmement modifiée. La présence d'une forte contribution élastique démontre qu'au moins une partie de la dynamique moléculaire est largement ralentie et que certains degrés de liberté sont restreints par rapport au 8CB en volume. Un comportement assez analogue à celui observé pour des liquides vitrifiables confinés est ainsi mis en évidence. Ce phénomène pourrait être associé à une conséquence des conditions dynamiques aux limites introduites par le confinement. Les molécules de surface, en interaction avec le substrat rigide, présentent une dynamique restreinte qui se propage de proche en proche jusqu'au centre du pore. Cette longueur de corrélation dynamique est, dans le cas de liquides simples, actuellement exprimée en termes de longueur de coopérativité. Ayant démontré l'existence d'effets de désordre gelé pour des propriétés statiques (thermodynamiques et structurales), le système 8CB/Si poreux ouvre des champs originaux dans ce domaine qui nécessitera des études ultérieures. En particulier, la croissance d'une longueur de corrélation statique nanométrique doit être mise en balance avec la portée spatiale de l'effet de ralentissement introduit à la surface du pore. Par ailleurs, l'effet de désordre gelé pourrait être seul responsable du ralentissement de la dynamique du fluide confiné. Des études complémentaires doivent être envisagées pour éclaircir les questions que soulève ce travail. Il faudra atteindre des échelles de temps beaucoup plus longues par des mesures par RMN du solide, spectroscopies optiques ou diélectriques, couplées à des études sur des substrats silanisés qui modifient généralement la dynamique interfaciale mais n'affectent pas les propriétés statiques, comme nous l'avons montré.

Bibliographie

Bibliographie :

1. <http://www.nanomicro.recherche.gouv.fr/>.
2. Feynman, R.P. and 1959, "There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New World of Physics." A transcript of his talk is available online and a published version appears in Caltech's Engineering and Science February 1960 issue :<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>.
3. Gelb, L.D., et al., *Phase separation in confined systems*. Reports on Progress in Physics, 1999. **62**(12): p. 1573.
4. Christenson, H.K., *Confinement effects on freezing and melting*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2001. **13**(11): p. R95.
5. Christenson, H.K., *Phase behaviour in slits--when tight cracks stay wet*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Frontiers in Colloid Chemistry an International Festschrift to Professor Stig E. Friberg, 1997. **123-124**: p. 355-367.
6. *Liquid Crystals in Complex Geometries*, ed. G.P. Crawford and Z. S. 1996: Taylor and Francis, London.
7. Iannacchione, G.S. and D. Finotello, *Specific heat dependence on orientational order at cylindrically confined liquid crystal phase transitions*. Physical Review E, 1994. **50**(6): p. 4780 LP - 4795.
8. Watanabe, Y., et al., *Formation and Properties of Porous Silicon and Its Application*. Journal of The Electrochemical Society, 1975. **122**(10): p. 1351-1355.
9. Guendouz, M., et al., *Oxidised and non oxidised porous silicon/disperse red 1 composite: physical and optical properties*. physica status solidi (a), 2003. **197**(2): p. 414-418.
10. Beck, J.S., et al., *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*. J. Am. Chem. Soc., 1992. **114**(27): p. 10834 - 10843.
11. Ebbesen, T.W., Carbon Nanotubes (Boca Raton, FL : Chemical Rubber Company), 1997.
12. Schaefer, D.W., MRS Bulletin, 1994. **19**(4): p. 49.
13. Levitz, P., et al., *Porous vycor glass: The microstructure as probed by electron microscopy, direct energy transfer, small-angle scattering, and molecular adsorption*. The Journal of Chemical Physics, 1991. **95**(8): p. 6151-6161.
14. Arndt, M., et al., *Length Scale of Cooperativity in the Dynamic Glass Transition*. Physical Review Letters, 1997. **79**(11): p. 2077 LP - 2080.
15. Batchelor, R.W. and A.G. Foster, *Freezing point of adsorbed liquids*. Transactions of the Faraday Society, 1944. **40**: p. 300-305.
16. Guegan, R., D. Morineau, and C. Alba-Simionesco, *Interfacial structure of an H-bonding liquid confined into silica nanopore with surface silanols*. Chemical Physics Combining Simulations and Neutron Scattering Experiments: from Models to Systems of Biological and Technological Interest, 2005. **317**(2-3): p. 236-244.
17. Morineau, D., et al., *Structure of liquid and glassy methanol confined in cylindrical pores*. The Journal of Chemical Physics, 2004. **121**(3): p. 1466-1473.
18. Zorn, R., et al., *Inelastic neutron scattering experiments on the dynamics of a glass-forming material in mesoscopic confinement*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002. **307-310**: p. 547-554.
19. Morineau, D. and C. Alba-Simionesco, *Liquids in confined geometry: How to connect changes in the structure factor to modifications of local order*. The Journal of Chemical Physics, 2003. **118**(20): p. 9389-9400.

20. Morineau, D., Y. Xia, and C. Alba-Simionesco, *Finite-size and surface effects on the glass transition of liquid toluene confined in cylindrical mesopores*. The Journal of Chemical Physics, 2002. **117**(19): p. 8966-8972.
21. Thomson, A., et al., *The existence of liquid helium above melting curve pressures*. Physica B+C, 1981. **107**(1-3): p. 581-582.
22. Brewer, D.F., et al., *Helium-four transition in a restricted geometry below and above the bulk solidification pressure*. Physica B+C, 1981. **107**(1-3): p. 583-584.
23. Bittner, D.N. and E.D. Adams, *Solidification of helium in confined geometries*. Journal of Low Temperature Physics, 1994. **97**(5-6): p. 519 - 535.
24. Finotello, D., et al., *Sharp Heat-Capacity Signature at the Superfluid Transition of Helium Films in Porous Glasses*. Physical Review Letters, 1988. **61**(17): p. 1954 LP - 1957.
25. Alcoutlabi, M. and G.B. McKenna, *Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2005. **17**(15): p. R461.
26. Schafer, B., *Contrast X-ray powder diffraction of solid rare gas nanocrystals in silica gel mesopores*. Molecular Physics, 1996. **89**(4): p. 1057-1070.
27. Brown, D.W., P.E. Sokol, and S.N. Ehrlich, *New Disorder Induced Phase Transitions of Classical Rare Gases in Porous Vycor Glass*. Physical Review Letters, 1998. **81**(5): p. 1019 LP - 1022.
28. Tell, J.L. and H.J. Maris, *Specific heats of hydrogen, deuterium, and neon in porous Vycor glass*. Physical Review B, 1983. **28**(9): p. 5122 LP - 5125.
29. Hansen, E.W., R. Schmidt, and M. Stöcker, *Pore Structure Characterization of Porous Silica by ¹H NMR Using Water, Benzene, and Cyclohexane as Probe Molecules*. J. Phys. Chem., 1996. **100**(27): p. 11396 -11401.
30. Jackson, C.L. and G.B. McKenna, *The melting behavior of organic materials confined in porous solids*. The Journal of Chemical Physics, 1990. **93**(12): p. 9002-9011.
31. Adam, G. and J.H. Gibbs, *On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids*. The Journal of Chemical Physics, 1965. **43**(1): p. 139-146.
32. Schüller, J., et al., *Dielectric Studies of the Glass Transition in Porous Media*. Physical Review Letters, 1994. **73**(16): p. 2224 LP - 2227.
33. Barut, G., et al., *Glass Transition in Liquids: Two versus Three-Dimensional Confinement*. Physical Review Letters, 1998. **80**(16): p. 3543 LP - 3546.
34. Bellini, T., et al., *Universality and Scaling in the Disordering of a Smectic Liquid Crystal*, Science, 2001. **294**(5544): p. 1074-1079.
35. Leheny, R.L., et al., *Smectic ordering in liquid-crystal--aerosil dispersions. I. X-ray scattering*. Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics), 2003. **67**(1): p. 011708-13.
36. Clegg, P.S., et al., *Effect of a quenched random field on a continuous symmetry breaking transition: Nematic to smectic-A transition in octyloxycyanobiphenyl-aerosil dispersions*. Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics), 2003. **67**(2): p. 021703-13.
37. Scheidler, P., W. Kob, and K. Binder, *The relaxation dynamics of a simple glass formerr confined in a pore*. Eurphys. Lett., 2000. **52**(3): p. 277.
38. Scheidler, P., W. Kob, and K. Binder, *Coopeartive motion and growing length scales in supercooled confined liquids*. Eurphys. Lett., 2002. **59**(5): p. 701.
39. Eur. Phys. J E, 2003. **12**: p. 1.
40. Radzihovsky, L. and J. Toner, *Smectic liquid crystals in random environments*. Physical Review B, 1999. **60**(1): p. 206 LP - 257.

41. Uhler, A., *Electrolytic shaping of germanium and silicon*. Bell System Tech. J., 1956. **35**: p. 333-347.
42. Turner, D.R., Journal of The Electrochemical Society, 1958. **105**: p. 402.
43. Canham, L.T., J.M. Keen, and W.Y. Leong, UK Patent No. 8927709, 1989.
44. Charrier, J., et al., *Optical Waveguides Fabricated from Oxidised Porous Silicon*. Journal of Porous Materials, 2000. **7**(1 - 3): p. 243-246.
45. Halimaoui, A., *Properties of Porous Silicon*. L. T. Canham ed. 1997, London: The Institution of Electrical Engineers.
46. Chazaviel, J.N., *The Silicon / Electrolyte interface*. 1994: Cours des Houches.
47. Lehmann, V. and U. Gosele, *Porous silicon formation: A quantum wire effect*. Applied Physics Letters, 1991. **58**(8): p. 856-858.
48. Bisi, O., S. Ossicini, and L. Pavesi, *Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics*. Surface Science Reports, 2000. **38**(1-3): p. 1-126.
49. Lehmann, V., R. Stengl, and A. Luigart, *On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon*. Materials Science and Engineering B, 2000. **69-70**: p. 11-22.
50. Coasne, B., *Adsorption et Condensation de Fluides Simples dans le Silicium Mésoporeux : Une Approche Expérimentale et par Simulation Monte Carlo*. 2003, Paris VII.
51. Errien, N., *Elaboration et caractérisation de nanocomposites : Silicium (ou silice) poreux (se) rempli (e) par des polymères à propriétés optiques non linéaires*. 2004, Nantes.
52. Wallacher, D., et al., *Capillary Condensation in Linear Mesopores of Different Shape*. Physical Review Letters, 2004. **92**(19): p. 195704-4.
53. Lévy-Clément, C. and S. Bastide, Journal de Physique IV - Proceedings, 2002. **12**: p. 165.
54. Ortega, C., A. Grosman, and V. Morazzani, *Porous Silicon Science and Technology*. Vial, J. C. Derrien, J. ed. 1994: Ecole des Houches (Hiver).
55. Rozanski, S.A., et al., Liquid Crystals, 1996. **20**: p. 59-66.
56. Furneaux, R.C., W.R. Rigby, and A.P. Davidson, *The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium*. 1989. **337**(6203): p. 147-149.
57. Richard Bowen, W., et al., *Atomic force microscope studies of membranes: Surface pore structures of Cyclopore and Anopore membranes*. Journal of Membrane Science, 1996. **110**(2): p. 233-238.
58. Crawford, G.P., et al., *Characterization of the cylindrical cavities of Anopore and Nuclepore membranes*. The Journal of Chemical Physics, 1992. **96**(10): p. 7788-7796.
59. Pepy, G. and A. Kuklin, *An orientation process to study nuclear membranes by small angle neutron scattering*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2001. **185**(1-4): p. 198-203.
60. Ferain, E. and R. Legras, *Efficient production of nanoporous particle track etched membranes with controlled properties*. Radiation Measurements, 2001. **34**(1-6): p. 585-588.
61. Melot, M., Y. Ngoni-Ravache, and E. Balanzat, *Role of the irradiation temperature on the modifications of swift-heavy-ion irradiated polyethylene*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Fifth International Symposium on Swift Heavy Ions in Matter, 2003. **209**: p. 205-211.
62. Emmerling, A. and J. Fricke, *Small angle scattering and the structure of aerogels*. Journal of Non-Crystalline Solids, Proceedings of the Third International Symposium on Aerogels, 1992. **145**: p. 113-120.

63. Schaefer, D.W. and K.D. Keefer, *Structure of Random Porous Materials: Silica Aerogel*. Physical Review Letters, 1986. **56**(20): p. 2199 LP - 2202.
64. Ferri, F., B.J. Frisken, and D.S. Cannell, *Structure of silica gels*. Physical Review Letters, 1991. **67**(25): p. 3626 LP - 3629.
65. Gelb, L.D. and K.E. Gubbins, *Characterization of Porous Glasses: Simulation Models, Adsorption Isotherms, and the Brunauer-Emmett-Teller Analysis Method*. Langmuir, 1998. **14**(8): p. 2097-2111.
66. Pellenq, R.J.-M., B. Rousseau, and P. Levitz, *A Grand Canonical Monte Carlo study of argon adsorption/condensation in mesoporous silica glasses*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2001. **3**(7): p. 1207.
67. Kresge, C.T., et al., *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*. 1992. **359**(6397): p. 710-712.
68. Attard, G.S., J.C. Glyde, and C.G. Goltner, *Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica*. 1995. **378**(6555): p. 366-368.
69. Iannacchione, G.S., et al., *Smectic ordering in liquid-crystal--aerosil dispersions. II. Scaling analysis*. Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics), 2003. **67**(1): p. 011709-13.
70. Jin, T. and D. Finotello, *Controlling disorder in liquid crystal aerosil dispersions*. Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics), 2004. **69**(4): p. 041704-12.
71. Liang, D., M.A. Borthwick, and R.L. Leheny, *Smectic liquid crystals in anisotropic colloidal silica gels*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2004. **16**(19): p. S1989.
72. Lehmann, O., *Über Fließende Krystalle*. Zs. Phy. Ch., 1889. **4**: p. 462.
73. Friedel, G., *Etats mésomorphes de la matière*. Annales de Physique, 1922. **18**: p. 273.
74. De Gennes, P.G. and J. Prost, *The Physics of the Liquid Crystals*. 1993: Oxford.
75. Borel, J., G. Labrunie, and J. Robert, *Journal de Physique*, 1975. **36**(C1): p. 215.
76. Brunet, M., *Journal de Physique*, 1975. **36**(C1): p. 321.
77. Singh, S., *Phase transitions in liquid crystals*. Physics Reports, 2000. **324**(2-4): p. 107-269.
78. Papon, P., J. Leblond, and P.H.E. Meijer, *Physique des transitions de phase*. 2002: Dunod.
79. Oswald, P. and P. Pieranski, *Les cristaux liquides, Concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences, tome I*. 2000: Gordon and Breach Science Publishers.
80. Gray, G.W., K.J. Harrison, and J.A. Nash. in *International Conferences on Liquid Crystals*. 1973. Bangalore: Bangalore Book Printers.
81. Leadbetter, A., et al., *Journal de Physique*, 1979. **40**: p. 375.
82. Leadbetter, A., M. Richardson, and C. Colling, *Journal de Physique*, 1975. **36**(C1): p. 37.
83. Lydon, J. and C. Coakley, *Journal de Physique*, 1975. **36**(C1): p. 45.
84. Guillon, D. and A. Skoulios, *Journal de Physique*, 1984. **45**: p. 604-621.
85. Hori, K. and Y. Koma, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1993. **225**: p. 15-22.
86. Hori, K., et al., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1996. **69**: p. 891.
87. Chu, Y., et al., *physica status solidi (a)*, 1988. **105**(K1): p. 6.
88. Kuribayashi, M. and K. Hori, *Acta Crystallographica Section C*, 1998. **54**: p. 1475.
89. Ogorodnick, K., *Acta Physica Polonica A*, 1979. **55**: p. 935.
90. Jaffrain, M., G. Lacrampe, and G. Martin, *Journal de Physique (Lettres)*, 1984. **445**: p. 1003.
91. Vertogen, G. and W.H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals*. 1988, Berlin: Springer.
92. Collings, P.J. and M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals : Physics and Chemistry*. 1997, London: Taylor and Francis.

93. Zinc, H. and W.H. de Jeu, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1985. **124**: p. 287.
94. Stinson, T.W. and J.D. Litster, *Pretransitional Phenomena in the Isotropic Phase of a Nematic Liquid Crystal*. *Physical Review Letters*, 1970. **25**(8): p. 503 LP - 506.
95. Als-Nielsen, J., et al., *High-Resolution X-Ray Study of a Second-Order Nematic-Smectic-A Phase Transition*. *Physical Review Letters*, 1977. **39**(6): p. 352 LP - 355.
96. Brisbin, D., et al., *Specific Heat near the Nematic-Smectic-A Tricritical Point*. *Physical Review Letters*, 1979. **43**(16): p. 1171 LP - 1174.
97. Birgeneau, R.J., et al., *Critical behavior near the nematic to smectic-A transition in butyloxybenzylidene octylaniline (40.8)*. *Physical Review A*, 1981. **24**(5): p. 2624 LP - 2634.
98. Marynissen, H., J. Thoen, and W. Van Dael, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1983. **97**: p. 149.
99. Ocko, B.M., et al., *Critical and Tricritical Behavior at the Nematic to Smectic-A Transition*. *Physical Review Letters*, 1984. **52**(3): p. 208 LP - 211.
100. McMillan, W.L., *Simple Molecular Model for the Smectic A Phase of Liquid Crystals*. *Physical Review A*, 1971. **4**(3): p. 1238 LP - 1246.
101. Sharma, D., J.C. MacDonald, and G.S. Iannacchione, *Thermodynamics of Activated Phase Transitions of 8CB: DSC and MC Calorimetry*. *J. Phys. Chem. B*, 2006. **110**(33): p. 16679-16684.
102. Sandercock, J.R. *Light Scattering from thermally excited surface phonons and magnons*. in *VIIth International Conference on Raman Spectroscopy*. 1980. Amsterdam.
103. Tompkins, H.G. and E.A. Irene, *Handbook of Ellipsometry*. 2005, Berlin: William Andrew Publishing.
104. Höhne, G., W. Hemminger, and H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*. 1981, Berlin: Springer Verlag.
105. Lovesey, S.W., *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*. 1971, Oxford: Oxford University Press.
106. Squires, G.L., *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*. 1979, Cambridge: Cambridge University Press.
107. *Diffusion quasiélastique des neutrons*, *Journal de Physique IV*, **10**, 1999.
108. *Neutrons et Matériaux*. 2001.
109. Bée, M., *Quasielastic Neutron Scattering : Principles and Application in Solid State Chemistry, Biology and Material Science*. 1988: Adam Hilger.
110. Maier-Leibnitz, H., *Mathematisch-Naturwissenschaftliche*, 1966. **11**: p. 173.
111. Bulou, A., M. Rousseau, and J. Nouet, *Ferroelastic phase transitions and related phenomena*. *Key Engineering Materials*, 1992. **68**: p. 133.
112. Cummins, H.Z., *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A*, 1979. **293**: p. 393.
113. Fehr, C., *Etude des propriétés structurales des phases mésomorphes et cristallines de composés de type 8CB confinés dans des milieux poreux à structure désordonnée*. 2002, Montpellier II.
114. Fehr, C., et al., *Raman investigation of stable and metastable states of 4-octyl-4-cyanobiphenyl confined in porous silica matrices*. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, 2003. **67**(6): p. 061706-12.
115. Gray, G.W. and A. Mosley, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1976. **35**: p. 71.
116. Gautier, P., et al., *Switching behavior and electro-optical properties of liquid crystals in nematic gels*. *Physical Review E*, 2000. **62**(5): p. 7528 LP - 7531.
117. Tintaru, M., et al., *Surface tension of some liquid crystals in the cyanobiphenyl series*. *Liquid Crystals*, 2001. **28**: p. 793.
118. <http://www.surface-tension.de/>.

119. Rothschild, W.G., M. Perrot, and J.-M. De Zen, *Metastable, ordered solids of rod-like molecules quenched from their liquids at far-from-equilibrium conditions: Phonon spectra of 4-n-octyl- and 4-n-dodecyl-4-cyanobiphenyl*. The Journal of Chemical Physics, 1993. **98**(4): p. 3571-3573.
120. Rothschild, W.G., M. Perrot, and J.-M.D. Zen, *Picosecond dynamics and molecular aggregation from vibrational dephasing in the fluid phases of some 4-n-alkyl-4-cyanobiphenyl liquid crystals*. The Journal of Chemical Physics, 1991. **95**(3): p. 2072-2079.
121. Clark, N.A., et al., *X-ray scattering study of smectic ordering in a silica aerogel*. Physical Review Letters, 1993. **71**(21): p. 3505 LP - 3508.
122. Guegan, R., et al., *Evidence of anisotropic quenched disorder effects on a smectic liquid crystal confined in porous silicon*. Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics), 2006. **73**(1): p. 011707-6.
123. Ocko, B.M., R.J. Birgeneau, and J.D. Litster, *Crossover to tricritical behavior at the nematic to smectic A transition: An x-ray scattering study*. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 1986. **62**(4): p. 487-497.
124. Miyano, K., *Raman depolarization ratios and order parameters of a nematic liquid crystal*. The Journal of Chemical Physics, 1978. **69**(11): p. 4807-4813.
125. Wu, S.-T., E. Ramos, and U. Finkenzeller, *Polarized UV spectroscopy of conjugated liquid crystals*. Journal of Applied Physics, 1990. **68**(1): p. 78-85.
126. Hayashi, N. and T. Kato, *Investigations of orientational order for an antiferroelectric liquid crystal by polarized Raman scattering measurements*. Physical Review E, 2001. **63**(2): p. 021706.
127. Mullin, C.S., P. Guyot-Sionnest, and Y.R. Shen, *Properties of liquid-crystal monolayers on silane surfaces*. Physical Review A, 1989. **39**(7): p. 3745 LP - 3747.
128. Guegan, R. and al, *under preparation*.
129. Clegg, P.S., et al., *High-resolution x-ray study of the nematic--smectic-A and smectic-A--smectic-C transitions in liquid-crystal--aerosil gels*. Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics), 2003. **68**(3): p. 031706-7.
130. Cang, H., J. Li, and M.D. Fayer, *Short time dynamics in the isotropic phase of liquid crystals: the aspect ratio and the power law decay*. Chemical Physics Letters, 2002. **366**(1-2): p. 82-87.
131. Wiersma, D.S., et al., *Temperature-controlled light diffusion in random media*. Physical Review B, 2001. **64**(14): p. 144208.
132. Sinha, G.P. and F.M. Aliev, *Dielectric spectroscopy of liquid crystals in smectic, nematic, and isotropic phases confined in random porous media*. Physical Review E, 1998. **58**(2): p. 2001 LP - 2010.
133. Hinze, G., et al., *Orientational Dynamics in Supercooled Liquids near T_c and Comparison with Ideal Mode-Coupling Theory*. Physical Review Letters, 2000. **84**(11): p. 2437 LP - 2440.
134. Cang, H., et al., *Dynamical signature of two "ideal glass transitions" in nematic liquid crystals*. The Journal of Chemical Physics, 2003. **119**(19): p. 10421-10427.
135. Gotze, A.W., *Recent tests of the mode-coupling theory for glassy dynamics*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1999. **11**: p. A1.
136. Gotze, A.W. and A.L. Sjögren, *Relaxation processes in supercooled liquids*. Reports on Progress in Physics, 1992. **3**: p. 241.
137. Teboul, V. and C.A. Simionescu, *Properties of a confined molecular glass-forming liquid*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002. **14**(23): p. 5699-5709.
138. Alba-Simionescu, C., et al., *Effects of confinement on freezing and melting*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2006. **18**(6): p. R15-R68.

- 139. Biot, M., *General theory of 3-D consolidation*. J. Appl. Phys., 1941. **12**: p. 155.
- 140. Dvinskikh, S.V., et al., *Anisotropic self-diffusion in thermotropic liquid crystals studied by ^1H and ^2H pulse-field-gradient spin-echo NMR*. Physical Review E, 2002. **65**(6): p. 061701.
- 141. Dianoux, A., F. Volino, and H. Hervet, *Incoherent scattering law for neutron quasi-elastic scattering in liquid crystals*. Molecular Physics, 1975. **30**(4): p. 1181-1194.
- 142. Dianoux, A.J., et al., *Self-diffusion and undulation modes in a Smectic A liquid crystal*. Molecular Physics, 1976. **32**(6): p. 1521-1527.

Résumé. Ce travail est une étude des effets de confinement sur les propriétés d'un cristal liquide thermotrope (8CB). L'emploi de la forme colonnaire du silicium poreux ainsi que les membranes d'alumine poreuse a permis d'introduire un confinement suivant une direction préférentielle. Nous avons montré par microscopie électronique à balayage que ces deux matériaux poreux présentent une organisation fortement unidirectionnelle de l'ensemble des nanopores (diamètre moyen : 30 nm, longueur 30 μ m). Le silicium poreux montre d'autre part une morphologie particulièrement désordonnée de la paroi interne des pores qui a permis d'induire des effets de champ aléatoire sur le système confiné.

Le polymorphisme et le diagramme de phases du 8CB confiné ont été étudiés par calorimétrie à balayage (DSC), diffusion Raman et par diffraction de neutrons. La séquence de phase du 8CB confiné dans les alumines poreuses reste identique à celle du 8CB massif avec toutefois l'existence d'une phase cristalline métastable à basses températures. Le 8CB confiné dans le silicium poreux montre un comportement très différent. La présence de désordre aléatoire gelé dans les nanopores empêche la transition N-SmA et laisse place à une mise en ordre progressive d'une phase smectique dont l'ordre n'est plus qu'à courte portée. A plus basses températures, le système cristallise dans diverses phases métastables dont l'existence n'a pu être mis en évidence qu'en condition de confinement.

L'ordre orientationnel des phases confinées a pu être décrit par diffusion Raman et par ellipsométrie spectroscopique. Ces deux techniques nous ont permis de mettre en évidence le fort couplage entre l'anisotropie des phases du cristal liquide et la géométrie 1D des nanocanaux.

En dernier lieu, nous discutons de la dynamique du 8CB pur et confiné dans le silicium poreux déterminé par la diffusion quasiélastique de neutrons. En situation de confinement, la mobilité des molécules est particulièrement ralentie dès le domaine en température où le 8CB en volume est en phase isotrope, soulignant la profonde perturbation de la dynamique des couches interfaciales.

Abstract. The aim of this work is to study the effects of confinement on the properties of a thermotropic liquid crystal (8CB). The use of the columnar form of porous silicon and porous alumina membranes allows introducing a confinement along one preferred direction. We have shown by electronic microscopy that these two porous materials present a quasi 1D organization of nanopores (mean diameter about 30 nm, length 30 μ m). Moreover, porous silicon displays an inner disordered morphology of the pores surface, which induces, quenched random fields on the confined system.

The polymorphism and the phase diagram of the 8CB were studied by calorimetry (DSC), Raman scattering and by neutrons diffraction. The phase sequence of the confined 8CB into porous alumina is very similar to that of the bulk, except at low temperatures, where a new metastable crystalline phase was evidenced. When confine into porous silicon, the behaviour of 8CB is tricky. The presence of quenched disorder in the nanopores prevents the N-SmA transition and leads to a continuous growth of a short range ordered smectic phase. At lower temperatures, the system crystallizes into various metastable phases, which were only observed under nano-confinement.

Raman scattering and spectroscopic ellipsometry were used to evaluate the orientationnal order of the confined phase, which is strongly coupled to the 1D geometry of the nanochannels.

Finally, we discuss the dynamics of 8CB either bulk and confined into porous silicon. Under confinement, the mobility of the molecules is particularly affected even at highest temperatures where the bulk 8CB is in the isotropic phase, suggesting that the interfacial molecular dynamics is strongly hindered.